CHIMINFORM DATA S.A.

ianuarie 1995, vol.46
Chem.Abs.
RCBUAU 46(1) - 1995
ISSN 0034 - 7752

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

1 '95

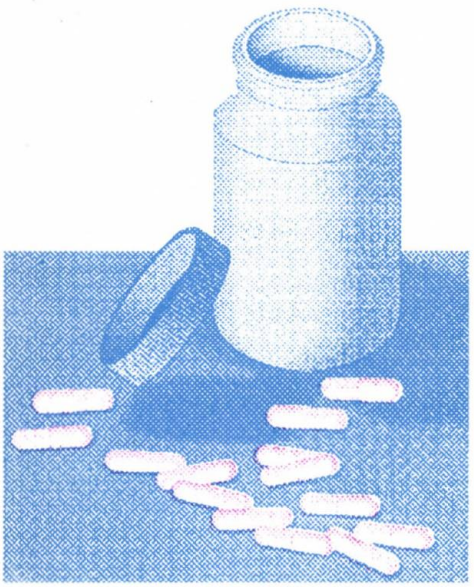
CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

E L C A P S.R.L.

Şos. Bucureşti Nord nr.1, Voluntari
Tel. 212 14 80, Fax. 212 17

SOCIETATE MIXTĂ ROMÂNO - CANADIANĂ



* *Unicul producător de capsule gelatinoase tari din România*
* *Produce toate mărimile de capsule în orice combinaţie de culori*
* *Sistemul de închidere adoptat, rezultat al ultimelor noutăţi tehnologice, asigură obţinerea unor bune performanţe pe toate echipamentele de încapsulare*
* *Calitate crescută prin alinierea la regulile G.M.P.*
* *Poate realiza imprimarea la cerere a oricărui desen pe capsulă*
* *Dispune de capacitate şi elasticitate a producţiei permiţând realizarea oricărui tip de comenzi în cantitatea dorită*

Calitatea asigurată de Know-how şi echipamente de ultim nivel tehnic prin asociere cu

TECHNOPHAR
EQUIPMENT AND SERVICE LIMITED

2650 NORTH TALBOT ROED, OLDCASTLE- ONTARIO, CANADA NOR 1L0
TELEPHONE: (519) 737-1055 TLX: 064-77609 CAN WND FAX: (519) 737-1083

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

ianuarie 1995
vol. 46, pag. 1 - 108
Chem. Abs.:
RCBUAU 46 (1) 1 - 108 (1995)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACȚIE

PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIȘTE, TEODOR ENESCU, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOȚOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

1

I. PREJMEREANU, I.SEBE și L.FLORU	5-12	Sinteze de *s*-triazin -Δ^2-pirazoline. IV. Amino-alcoxi și amino-ariloxi *s*-triazin-Δ^2-pirazoline
A.NICOLAE, O.MAIOR, C.DRĂGHICI și N.CRÂNGUȘ	13-19	Derivați funcționali de la 5-formilvanilină
P.PETROV, I.BACALOGLU, I.BOC, I.MACARIE și F.VLAD	20-24	Studiu experimental privind reacția de clorurare a nitrobenzenului
E.POPA, D.CHECHE și N.DOBRE	25-32	Sinteza și studiul structurii unor calcone derivate de la *o*-formil-*p*-α-cumilfenol
I.VASILESCU, G.SZEKELY, A.SECREȚEANU și A.IHOȘ	33-39	Management tehnologic prin operarea evolutivă a unei instalații continue de sulfonare-sulfatare cu SO_3 a alchilaților
L.SILAGHI-DUMITRESCU și R.MICU-SEMENIUC	40-43	Complecși metalici cu liganzi din clasa hidrazonelor.II. Combinații de uranil (II) cu sulfonamidobenzhidrazone
V.BRÂNZOI, F.IFTIME, G.CIURA și M.NICOLA	44-52	Oxidarea anodică a alcoolului tetrahidrofurfurilic pe electrozi de platină lucioasă și dioxid de plumb
T.ROȘU și D.NEGOIU	53-56	Spectre de absorbție ale unor combinații complexe cu structură tetraedrică. IV
E.PINCOVSCHI și E.I.SĂLCIANU	57-62	Cinetica procesului de reducere catalitică a dioxidului de sulf cu oxid de carbon. III. Cinetica procesului în regim dinamic
I.MĂMĂLIGĂ, R.Z.TUDOSE și E.MERICĂ	63-69	Transfer de masă în filme lichide subțiri. II. Influența rugozității asupra grosimii filmului
I.GĂNESCU, O.RUSU, M.MUREȘEANU și L.CHIRIGIU	70-75	Anioni complecși ai cromului (III) în analiza chimică. Determinarea bismutului sub formă de hexatiocianato-cromat
E.VASILESCU și P.DROB	76-79	Materiale anticorosive rezistente în medii industriale
E.CHIRILĂ și V.MAGEARU	80-82	Studiu privind controlul analitic în epurarea biochimică a apelor uzate cu conținut ridicat în hidrogen sulfurat și sulfuri din complexe petrochimice
A.PAVEL, D.POPESCU și M.MIHĂILESCU	83-93	Analiza teoretico-experimentală a stărilor de solicitare privind un rezervor sferic de 600 cm^3 pentru hidrogen gazos.II

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ
Plante, Principii Active și Medicamente Naturale Noi • ROMENER® - *Medicament Original Românesc*

Biotehnologie 94 • Brevet 24 • Index alfabetic de subiecte și autori pe anul 1994, 103, 106

CONTENTS

I.PREJMEREANU, I.SEBE, L.FLORU
s-Triazine-Δ^2-Pyrazoline Syntheses.IV. Amino-Alkoxy and Amino-Aryloxy s-Triazine -Δ^2-Pirazoline 5-12

A.NICOLAE, O.MAIOR, C.DRĂGHICI, N.CRÂNGUȘ
5-Formylvanillin Functional Derivatives 13-19

P.PETROV, I.BACALOGLU, I.BOC, I.MACARIE, F.VLAD
An Experimental Study concerning the Nitrobenzene Chlorination Reaction 20-24

E.POPA, D.CHECHE, N.DOBRE
Synthesis and Structure Study concerning Some Chalcones Derived from o-Formil-p-α-Cumylphenol 25-32

I.VASILESCU, G.SZEKELY, A.SECREȚEANU, A.IHOȘ
Technological Management by Evolutive Operation of a Continuous Plant for the Alkylates Sulphonation - Sulphatation with SO_3 33-39

L.SILAGHI-DUMITRESCU , R.MICU-SEMENIUC
Metallic Complexes Having Hydrazone-Class Ligands.II. Uranyl (II) Combinations with Sulphonamidobenzhydrazone 40-43

V.BRÂNZOI, F.IFTIME, G.CIURA, M.NICOLA
Tetrahydrofurfuryl Alcohol Anode Oxidation on Bright Platinum and Lead Dioxide Electrodes 44-52

T.ROȘU, D.NEGOIU
Adsorption Spectra of Certain Tetrahaedron Structure Complex Combination.IV 53-56

E.PINCOVSCHI, E.I.SĂI.CIANU
Process Kinetics of the Sulphur Dioxide Catalytic Reduction with Carbon Oxide 57-62

I.MĂMĂLIGĂ, R.Z.TUDOSE, E.MERICĂ
Mass Transfer in Thin Liquid Films.II.Rugosity Influence upon the Film Thickness 63-69

I.GĂNESCU, O.RUSU, M.MUREȘEANU, L.CHIRIGIU
Chrome Complex Anions (III) in Chemical Analysis. Bismuth Determination as Hexathiocyanatochromate 70-75

E.VASILESCU, P.DROB
Anticorrosive Materials Resistant in Industrial Medium 76-79

E.CHIRILĂ, V.MAGEARU
Studies concerning the Biological Treatment Analytical Control of the Petrochemical Complexes Waste Waters Having a High Hydrogen Sulphide and Sulphides Content 80-82

A.PAVEL, D.POPESCU, M.MIHĂILESCU
Theoretical-Experimental Analysis of Stresses for a 600 cu.cm Gaseous Hydrogen Spherical Tank. (II) 83-93

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

I.PREJMEREANU, I.SEBE, L.FLORU
Synthèse de s-triasine-Δ^2-pyrazolines. IV.Amino-alcoxi et amino-ariloxi s-triasine-Δ^2-pyrazolines 5-13

A.NICOLAE, O.MAIOR, C.DRĂGHICI, N.CRÂNGUȘ
Dérivés fonctionnels en partant de la 5-formilvanilline 13-19

P.PETROV, I.BACALOGLU, I.BOC, I.MACARIE , F.VLAD
Étude experimental en ce qui concerne la réaction de chlcruration du nitrobenzène 20-24

E.POPA, D.CHECHE , N.DOBRE
Synthèse et étude de la structure des quelques calcones dérivés en partant du o-formyle-p-α-cumylephénol 25-32

I.VASILESCU, G.SZEKELY, A.SECREȚEANU, A.IHOȘ
Administration technologique par l'opération évolutive d'une installation continue de sulfonation-sulfation à SO_3, des alquilats 33-39

L.SILAGHI-DUMITRESCU, R.MICU-SEMENIUC
Complexes métaliques à liants qui apartient à la classe des hydrazones.II. Combinations d'uranil (II) à sulfonamidobenzhydrazones 40-43

V.BRÂNZOI, F.IFTIME, G.CIURA, M.NICOLA
L'oxydation anodique d'alcool tetrahydrofurfurylique sur les électrodes de platine brillante et de dioxyde de plomb 44-52

T.ROȘU, D.NEGOIU
Spectres d'absorbtion des combinations complexes à structure tétraèdrique.IV 53-56

E.PINCOVSCHI, E.I.SĂLCIANU
La cinétique du processus de réduction catalytique du dioxyde de sulf à oxyde de carbon 57-62

I.MĂMĂLIGĂ, R.Z.TUDOSE , E.MERICĂ
Transfert de masse dans les films liquides fins.II. L'influence de la rugosité sur la grosseur du film 63-69

I.GĂNESCU, O.RUSU, M.MUREȘANU, L.CHIRIGIU
Anions complexes du chrom (III) utilisés dans l'analyse chimique. La détermination du bismuth sous forme de hexatiocyanatochromate 70-75

E.VASILESCU, P.DROB
Matériaux anticorrosifs résistants dans les milieux industriels 76-79

E.CHIRILĂ , V.MAGEARU
Étude concernant le contrôle analitique dans l'épuration biochimiques des eaux de rebut à contenu élévé de hydrogène sulfuréet des sulfures, qui se trouvent dans les complexes pétrochimiques 80-82

A.PAVEL, D.POPESCU , M.MIHĂILESCU
L'analyse théorique-expérimentale des états de sollicitation concernant le réservoir sferique de 600 cm^3 pour hydrogène gaseux (II) 83-93

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

I.PREJMEREANU, I.SEBE, L.FLORU
Synthesen von *s*-Triazin-Δ^2-Pyrazolinen.IV.Aminoalkoxy-und Aminoaryloxy-*s*-Triazin-Δ^2-Pyrazolinen 5-12

A.NICOLAE, O.MAIOR, C.DRĂGHICI, N.CRÂNGUȘ
Funktionsderivate von 5-Formylvanilin 13-19

P.PETROV, I.BACALOGLU, I.BOC, I.MACARIE, F.VLAD
Versuchsstudium betreffend die Chlorierungsreaktion des Nitrobenzols 20-24

E.POPA, D.CHECHE, N.DOBRE
Synthese und Studium der Struktur einiger Chalkone als Derivate von *o*-Formyl-*p*-α-Cumylphenol 25-32

I.VASILESCU, G.SZEKELY, A.SECREȚEANU, A.IHOȘ
Technologisches Management mittels Evolutionsbetreiben einer kontinuierlich arbeitenden Anlage zur Sulfonierung und Sulfatierung von Alkylaten mit SO_3 33-39

L.SILAGHI-DUMITRESCU, R.MICU-SEMENIUC
Metallkomplexe mit Liganden der Hydrazonenklasse.II.Uranylkombinationen (II) mit Sulfonamidobenzohydrazonen 40-43

V.BRÂNZOI, F.IFTIME, G.CIURA, M.NICOLA
Anodische Oxydation des Tetrahydrofurfuryl-Alkohols auf Elektroden aus glänzendem Platin und Bleidioxyd 44-52

T.ROȘU, D.NEGOIU
Absorptionsspektren von komplexen Kombinationen mit Tetraederstruktur.IV 53-56

E.PINCOVSCHI, E.I.SĂLCIANU
Kinetik des katalytischen Reduktionprozeses des Sulfdioxyds mittels Kohlenoxyd 57-62

I.MĂMĂLIGĂ, R.Z.TUDOSE, E.MERICĂ
Massentübergang in den dünnen flüssigen Schichten II. Einfluss der Rauhigkeit auf die Stärke der Schicht 63-69

I.GĂNESCU, O.RUSU, M.MUREȘEANU, L.CHIRIGIU
Komplexanionen vonChrom (III) in der chemischen Analyse. Bestimmung des Bismuthes in Form von Hexathiozyanatochromat 70-75

E.VASILESCU, P.DROB
Korrosionsbeständige, in industriellen Milieus widerstandsfähige Materiallien 76-79

E.CHIRILĂ, V.MAGEARU
Studium betreffend die analytische Prüfung in der biochemischen Reinigung von Abwässern mit erhöhtem Gehalt an Schwefelwasserstoff und Sulfüren von den petrochemischen Komplexen 80-82

A.PAVEL, D.POPESCU, M.MIHĂILESCU
Theoretisch-experimentelle Analyse der Beanspruchungszustände eines kugelflörmigen Behälters von 600 cm^3 für gasförmingen Wasserstoff (II) 83-93

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

И.ПРЕЖМЕРЕАНУ, И..СЕБЕ, Л.ФЛОРУ
Сntезы *s*-триазин-Δ^2-пиразолинов.
IV Амино-алкокси и амино-арилокси *s*-триазин-Δ^2-пиразолины 5-12

А.НИКОЛАЕ, О.МАЙОР, К.ДРЭГИЧЬ, Н.ГРЭНГУШ
Функциональные производные от 5-формилванилина 13-19

П.ПЕТРОВ, И.БАКАЛОГЛУ, И.БОК, И.МАКАРИЕ, Ф.ВЛАД
Экспериментальное изучение реакции хлорирования нитробензола 20-24

Е.ПОПА, Д КЕКЕ, Н.ДОБРЕ
Синтез и изучение структупы калконов производных от о-формил-р- -кумилфенола 25-32

И.ВАСИЛЕСКУ, Г.ШЕКЕЛИ, А.СЕКРЕЦЕАНУ, А.ИХОШЬ
Технологическое управление при помощи эволюционного оперирования непрерывной установки сульфирования и сульфатации алкилатов с SO_3 33-39

Л.СИЛАГИ-ДУМИТРЕСКУ, Р.МИКУ-СЕМЕНЮК
Металические комплексы с лигандами класса гидразонов II. Соединения уранила (II) с сульфонамидобензгидразонами 40-43

В. БРЫНЗОЙ, Ф.ИФТИМЕ, Г.ЧЮРА, М.НИКОЛА
Анодное окисление тетрагидрофурфурилового спирта на электродах блестящей платины и двуокиси свинца 44-52

Т.РОШУ, Д.НЕГОЮ
Спектры поглощения комплексных соединений с четырёхгранным строением IV 53-56

Е.ПИНКОВСКИ, Е.И.СЭЛЧИАНУ
Кинетика каталитического редукционного процесса двуокиси серы с угарным газом. 57-62

И.МЭМЭЛИГЭ, Р.З.ТУДОСЕ, Е.МЕРИКЭ
Массообмен в тонких жидкостных плёнках.
II. Влияние шершавости на толщины плёнки 63-69

И.ГРЭНЕСКУ, О.РУССУ, М.МУРЕШАНУ, Л.КИРИДЖИУ
Комплексные анионы хрома (III) использованные в химическом анализе 70-75

Е.ВАСИЛЕСКУ, П.ДРОБ
Антикоррозийные материалы прочные в промышленных средах 76-79

Е.КИРИЛЭ, В.МАДЖЕАРУ
Исследование аналитического контроля в рамках биохимических очистки сточных вод с высоким содержанием сероводорода и сульфида,из нефтехимического узла 80-82

А.ПАВЕЛ, Д.ПОПЕСКУ, М.МИХЭИЛЕСКУ
Теоретическо-экспериментальный анализ напряжённых состояниях относительно оферического резервуара с ёмкостю 600 cm^3 для газообразного водорода (II) 83-93

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

IOAN PREJMEREANU
ION SEBE
LUCIAN FLORU

Sinteze de *s*-triazin-Δ^2-pirazoline

IV. Amino-alcoxi şi amino-ariloxi *s*-triazin-Δ^2-pirazoline

C.Z.: 547. 873

The paper describes the synthesis of some new aminoalkoxypiyrazolines obtained by acylation reaction of dichloro-s-triazine-Δ^2-pyrazoline and monochloro-s-triazine-Δ^2-pyrazoline. The paper is aimed at establishing the optimum synthesis conditions of oxy-s-triazine -Δ^2-pyrazolines.

Acilarea oxiderivaţilor cu clorura de cianuril sau derivaţi mono sau disubstituiţi ai acesteia are loc relativ uşor, compuşii alcoxi şi ariloxi-*s*-triazinici fiind cunoscuţi şi studiaţi [1-3]. Modificările induse de puntea eterică -O- faţă de cea aminică -NR- permit efectuarea unor analize comparative privind legătura între structura moleculară şi proprietăţile fizice ale acestor compuşi dar, totodată, permit şi obţinerea unor structuri cu performanţe ridicate cu utilizare în albirea optică [3].

Sinteza alcoxi şi ariloxi-*s*-triazin-Δ^2-pirazolinelor ridică probleme în sensul adaptării metodelor generale de sinteză la particularităţile impuse de reactivitatea 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei sau prezenţa radicalului 3,5-difenil-Δ^2-pirazolin-1-il grefat pe ciclul *s*-triazinic.

În acest studiu s-a urmărit stabilirea condiţiilor optime de sinteză a oxi-*s*-triazin-Δ^2-pirazolinelor.

Partea experimentală

Sinteza 1-(4-clor-6-hidroxi-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei (structura XVI)

0,0005M de 1-(4,6-diclor-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-Δ^2-pirazolină obţinută conform [4] reacţionează cu 0,0005M soluţie de hidroxid de sodiu n/2 la 40°C în dioxan timp de o oră. Produsul brut se purifică în final prin recristalizare din alcool etilic, rezultând cristale albe cu pt=233-234°C şi randament de 92,7%.

În mod similar s-au obţinut structurile XXIV, XXVI şi XXIX.

Sinteza 1-(4-clor-2-etoxi-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil Δ^2-pirazolinei (structura XVII)

0,0005M de 1-(4,6-diclor-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil Δ^2-pirazolină reacţionează cu 0,0005M etoxid de sodiu în amestec dioxan:alcool etilic (1:1) la 40°C timp de o oră. După izolarea produsului brut acesta se recristalizează din alcool etilic, rezultând cristale albe cu pt=138-140°C şi randament de 88,3%.

În mod similar s-au sintetizat structurile XI-XIV,XXVII şi XXVIII.

Sinteza 1-[4 hidroxi-6-(4'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazin-2-il]-3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei (structura XXVI) conform reacţiei 4

0,0003M de 1-(4-clor-6-hidroxi-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-Δ^2-pirazolină reacţionează la reflux cu 0,0003M sare de sodiu a acidului sulfanilic în dioxan la *p*H=7-7,5 timp de o oră. Produsul brut se recristalizează din amestec dioxan: apă, rezultând cristale albe cu pt=225-228°C şi randament de 73,4%.

Analize fizico-chimice

Spectrele IR au fost realizate pe un spectrometru Specord 75 Carl Zeiss-Jena, iar analizele elementare cu un aparat Carlo Erba Elementar Analyser model 1106.

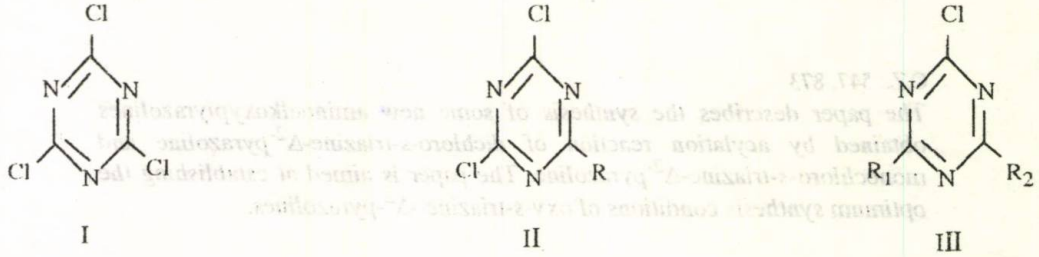
Chim. IOAN PREJMEREANU, SC GELCAP SRL Bucureşti, dr.chim. ION SEBE şi prof.dr.ing. LUCIAN FLORU, Universitatea Politehnica Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială

Determinările cromatografice au fost realizate prin cromatografie în strat subțire în sistem ascendent, utilizând ca suport silicagel (HPTLC - Alufolien-Kiesegel 60 F_{254}) și oxid de aluminiu (DC - Alufolien Aluminoxid 150 F_{254} neutral - tip T) ambele de proveniență Merk, iar ca solvenți sistemele butanol: piridină: apă (3:1:1) și butanol:acid acetic: apă (3:1:1) [5].

Rezultate și discuții

Structura agentului de acilare

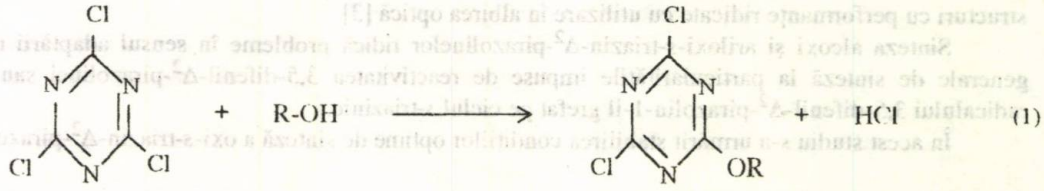
Sinteza alcoxi și ariloxi-*s*-triazin-Δ^2-pirazolinelor presupune în mod teoretic reacția unui agent de acilare de tipul clorurii de cianuril I sau a derivaților monosubstituiți II sau disubstituiți III ai acesteia și a unui oxiderivat ca agent nucleofil.



I II III

Acilarea oxiderivaților cu clorura de cianuril

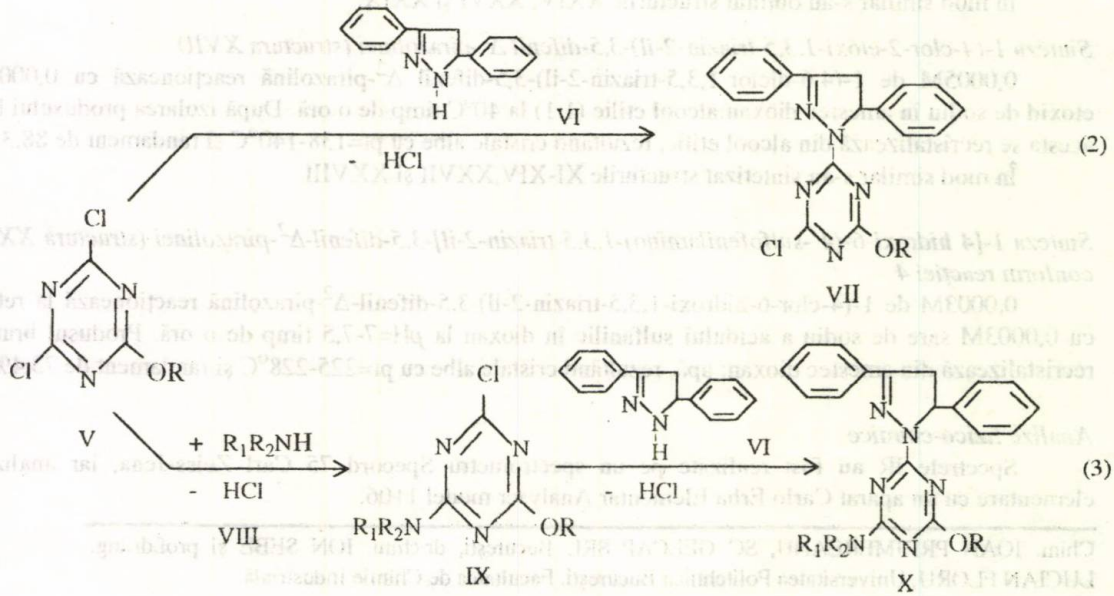
Sinteza 2,4-dicloro-6-oxi-1,3,5-triazinelor V prin reacția dintre clorura de cianuril I și un oxiderivat IV [1,2] nu ridică probleme deosebite.



(1)

I IV V

Oxi-*s*-triazin-Δ^2-pirazolinele pot fi sintetizate pornind de la compușii de tip 2,4-diclor-6-oxi-1,3,5-triazinici V prin două variante teoretice distincte, respectiv grefarea nucleului Δ^2-pirazolinic în etapa a doua (reacția 2) sau a treia de condensare (reacția 3).



(2)

(3)

VI VII VIII IX X

Tabelul 1

ACILAREA 3,5 -DIFENIL-Δ^2-PIRAZOLINEI CU MONOCLOR-*s*-TRIAZINE IX CONFORM REACȚIEI 3 LA TEMPERATURA DE 100°C

Amino-oxi-*s*-triazin-Δ^2-pirazolina X				Mediu de reacție	Timp, min	Randament, %
Nr.struct.	*R*	R_1	R_2			
XI	CH_3	H	$C_6H_4SO_3(4)$	dioxan	120	15,9
XII	C_2H_5	H	$C_6H_4SO_3(4)$	dioxan	120	13,2
XIII	C_3H_7	H	$C_6H_4SO_3(4)$	dioxan	120	14,7
XIV	C_4H_9	H	$C_6H_4SO_3(4)$	dioxan	120	17,3

Din studiile întreprinse asupra reacției 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei VI cu derivați cloruraţi ai 1,3,5-triazinelor [4] a rezultat că grefarea ciclului Δ^2-pirazolinic pe nucleul *s*-triazinic în etapa a doua sau a treia de condensare este dificilă datorită bazicității și nucleofilicității scăzute a 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei. Rezultatele experimentale pe varianta reacției 3 prezentate în tabelul 1 confirmă aceste concluzii.

Randamentele scăzute în alcoxi-*s*-triazin-Δ^2-pirazolinele X cât și formarea unor produse secundare cu masă moleculară ridicată greu de separat, ca și a produselor de hidroliză, determină evitarea acestor variante de sinteză.

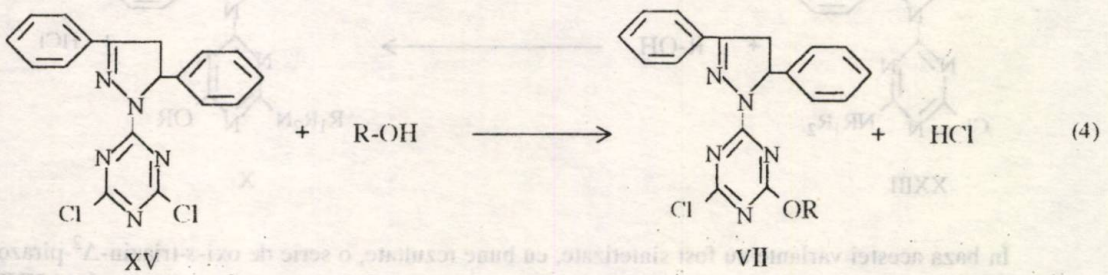
Acilarea oxiderivaților cu clorura de cianuril monosubstituită

Sinteza alcoxi și ariloxi-s-triazin-Δ^2-pirazolinelor prin metoda acilării oxiderivaților cu clorura de cianuril monosubstituită II este posibilă prin două variante în funcție de treapta de condensare la care se grefează pe nucleul *s*-triazinic ciclul Δ^2-pirazolinic. În varianta utilizării ca agent acilant a 1-(4,6-diclor-1,3,5-triazin-2-il) -3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei XV obținerea oxiderivaților VII, conform reacției 4, nu ridică probleme deosebite, randamentele și puritatea oxi-*s*-triazin-Δ^2-pirazolinelor fiind ridicate așa cum rezultă și din datele prezentate în tabelul 2.

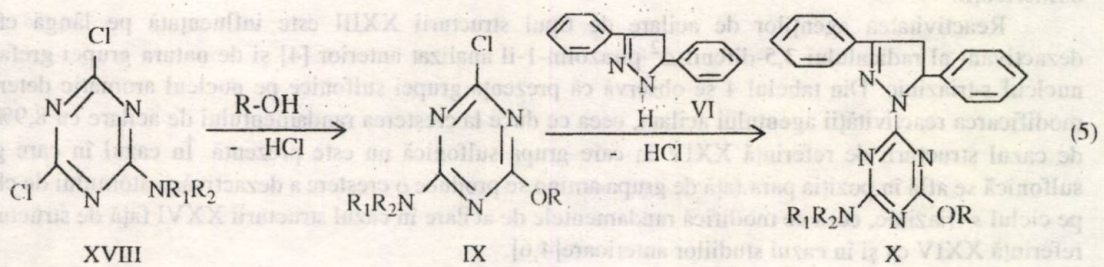
În cazul variantei 5 grefarea ciclului Δ^2-pirazolinic pe nucleul *s*-triazinic are loc în etapa a treia de condensare.

Sinteza derivaților *s*-triazinici de tipul IX s-a realizat ușor în condițiile descrise în studiile anterioare [1,2], rezultatele fiind prezentate în tabelul 3.

Acilarea 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei cu derivații s-triazinici IX este identică cu varianta prezentată a reacției 3.



XV VII (4)



XVIII IX X (5)

Tabelul 2

ACILAREA OXIDERIVAȚILOR CU DICLOR-*s*-TRIAZIN-Δ^2-PIRAZOLINA XV CONFORM REACȚIEI 4 LATEMPERATURA DE 40°C

Oxi-*s*-triazin-Δ^2-pirazolina VII		Mediu de reacție	Timp, min	Randament, %
Nr.structură	*R*			
XVI	H	dioxan : apa	60	92,7
XVII	C_2H_5	dioxan : etanol	60	88,3

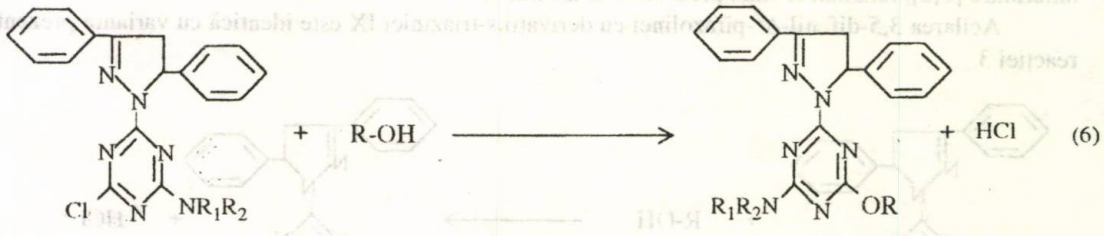
Tabelul 3

SINTEZA AMINO-OXI-*s*-TRIAZINELOR IX

Amino-oxi-*s*-triazina IX				Mediu de reacție	Solvent de recristalizare	p.t., ^0C	Randament, %
Nr.struct.	*R*	R_1	R_2				
XIX	CH_3	H	$C_6H_4SO_3H(4)$	dioxan : metanol	etanol : apa	201-2	97,3
XX	C_2H_5	H	$C_6H_4SO_3H(4)$	dioxan : etanol	etanol : apa	153-5	98,7
XXI	C_3H_7	H	$C_6H_4SO_3H(4)$	dioxan : *n*-propanol	etanol : apa	145-6	98,5
XXII	C_4H_9	H	$C_6H_4SO_3H(4)$	dioxan : *n*-butanol	etanol : apa	138-9	95,1

Acilarea oxiderivaților cu clorura de cinuril disubstituită

Varianta acilării oxiderivaților cu agenți acilanți de tipul clorurii de cianuril disubstituite III conform reacției 6 este aplicabilă în condiții normale de presiune doar oxiderivaților cu puncte de fierbere peste temperatura la care are loc substituția celui de al treilea atom de clor.



(6)

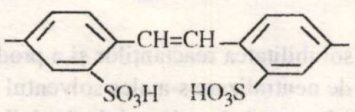
XXIII X

În baza acestei variante au fost sintetizate, cu bune rezultate, o serie de oxi-*s*-triazin-Δ^2-pirazoline, rezultatele prezentate în tabelul 4 evidențiind reactivitatea corespunzătoare a compușilor de tipul XXIII cu oxiderivații.

Reactivitatea agenților de acilare de tipul structurii XXIII este influențată pe lângă efectul dezactivant al radicalului 3,5-difenil-Δ^2-pirazolin-1-il analizat anterior [4] și de natura grupei grefate pe nucleul *s*-triazinic. Din tabelul 4 se observă că prezența grupei sulfonice pe nucleul aromatic determină modificarea reactivității agentului acilant, ceea ce duce la creșterea randamentului de acilare cu 8,9% față de cazul structurii de referință XXIV în care grupa sulfonică nu este prezentă. În cazul în care grupa sulfonică se află în poziția para față de grupa amino se produce o creștere a dezactivării atomului de clor de pe ciclul *s*-triazinic, ceea ce modifică randamentele de acilare în cazul structurii XXVI față de structura de referință XXIV ca și în cazul studiilor anterioare[4,6].

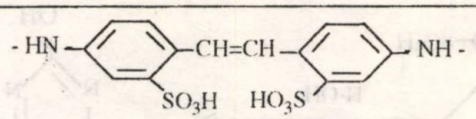
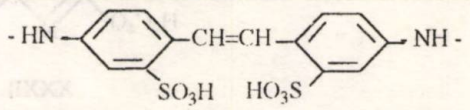
Tabelul 4

ACILAREA OXIDERIVAȚILOR CU MONOCLOR-*s*-TRIAZIN-Δ^2-PIRAZOLINE XXIII CONFORM REACȚIEI 6 LA TEMPERATURA DE 100°C

Oxi-*s*-triazin-Δ^2-pirazolina X				Mediu de reacție	Timp, min	Randament, %
Nr.struct.	*R*	R_1	R_2			
XXIV	H	H	C_6H_5	dioxan : apa	60	84,5
XXV	H	H	$C_6H_4SO_3H(4)$	dioxan : apa	60	93,4
XXVI	H	H	$C_6H_4SO_3H(4)$	dioxan : apa	60	73,5
XI	C_4H_9	H	$C_6H_4SO_3H(4)$	dioxan : *n*-butanol	60	72,4
XXVII	C_6H_5	H	$C_6H_4SO_3H(4)$	dioxan	60	80,1
XXVIII	$C_6H_4SO_3(4)$	H	$C_6H_4SO_3H(4)$	dioxan	60	78,3
XXIX	H	H		dioxan : apa	60	46,5

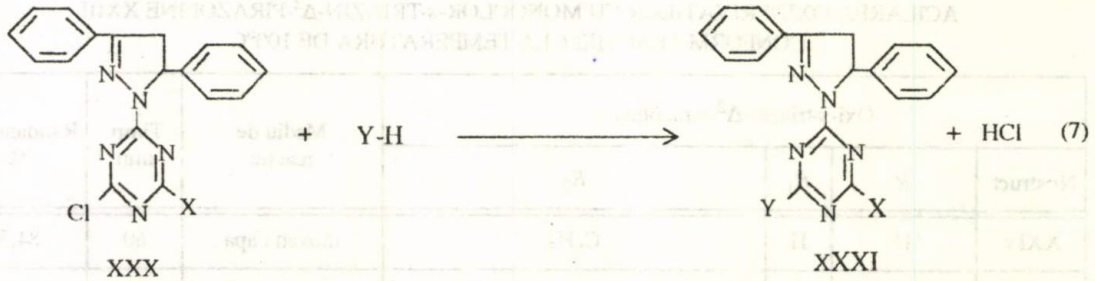
Tabelul 5

REACTIVITATEA OXIDERIVAȚILOR (HIDROLIZĂ) ȘI AMINODERIVAȚILOR (AMONOLIZA) ÎN REACȚIA DE ACILARE CONFORM REACȚIEI 7

Y	X	Randament
NH_2	Cl	96,3
OH	Cl	92,7
NH_2	NHC_6H_5	89,9
OH	NHC_6H_5	84,5
NH_2	$NHC_6H_4SO_3H(3)$	98,7
OH	$NHC_6H_4SO_3H(3)$	93,4
NH_2	$NHC_6H_4SO_3H(4)$	80,4
OH	$NHC_6H_4SO_3H(4)$	73,5
NH_2		75,6
OH		46,5

Structura agentului nucleofil

În cazul alcoxi- și ariloxi-*s*-triazin-Δ^2-pirazolinelor agentul nucleofil constă din alcooli sau fenoli și respectiv derivați substituiți ai acestora. În vederea determinării reactivității oxiderivaților față de agenții acilanți s-a studiat comparativ reactivitatea acestora față de cea a aminelor similare conform reacției 7, respectiv reacția de hidroliză față de cea de amonoliză.



Rezultatele prezentate în tabelul 5 denotă că randamentele reacției de hidroliză sunt mai scăzute decât în cazul reacției de aminoliză [6,7] ceea ce impune, în măsura în care ceilalți factori de influență permit, acilarea oxiderivaților în treapta întâi sau a doua de condensare.

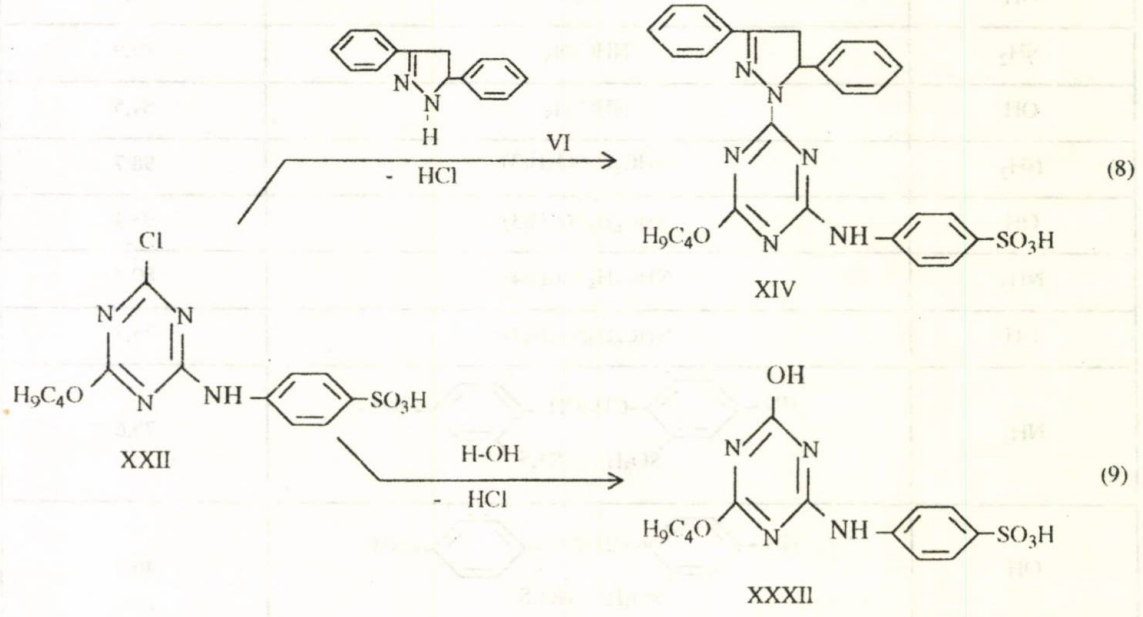
Reactivitatea agentului nucleofil de tipul oxiderivaților R-OH este dependentă și de structura radicalului R din tabelul 4 rezultând scăderea reactivității oxiderivaților în următoarea ordine în funcție de structura radicalului R.

$$C_6H_5>C_6H_4SO_3H(4)>H>C_4H_9$$

Mediul de reacție

În funcție de structura chimică și solubilitatea reactanților și a produselor acilate, a temperaturii de reacție și a catalizatorilor sau a agenților de neutralizare s-a ales solventul de reacție considerat optim. Din cele prezentate anterior rezultă că se poate lucra atât în solvenți de tipul dioxanului, cât și în solvenți polari de tipul alcoolilor sau al apei și amestecului acestora.

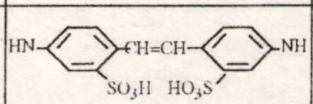
În vederea evitării reacțiilor de hidroliză catalizate în mediu acid s-a lucrat în mediu bazic respectiv cu cantitatea stoichiometrică a alcoxidului sau fenoxidului de sodiu, având loc în acest caz formarea directă a clorurii de sodiu și evitarea protonării nucleului *s*-triazinic cu consecințe în scăderea vitezei de reacție secundare de hidroliză. În cazul în care agentul nucleofil are o nucleofilicitate redusă ca în cazul 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei VI reacția secundară de hidroliză 9 poate duce la diminuarea semnificativă a randamentului, astfel explicându-se randamentele scăzute în cazul reacției 3 prezentate în tabelul 1.



Sinteza produselor hidrolizate XVI, XXV și XXVI a permis punerea în evidență prin metoda cromatografiei în strat subțire a prezenței acestor compuși alături de produsele de bază acilate rezultate în reacțiile 3,4,5 și 6. Dozarea cantitativă prin metoda cromatografiei în strat subțire extinsă în cadrul acestor compuși [8] a permis determinarea produsului hidroxilat XXXIV în cazul reacției 8 în proporție de 2,8 : 1 față de produsul de bază XIV.

Tabelul 6

PROPRIETĂȚILE FIZICE ȘI ANALIZA ELEMENTARĂ A ALCOXI- ȘI ARILOXI-*s*-TRIAZIN-Δ^2- PIRAZOLINELOR XXXI

Oxi-*s*-triazin-Δ^2-pirazolina XXXI			Solvent de recristalizare	p.t., °C	Analiza elementară, %					
					Calculat			Găsit		
Nr. struct.	Y	X			C	N	H	C	N	H
XVI	OH	Cl	Etanol	233-4	61,45	3,98	19,91	-	-	-
XXIV	OH	NHC_6H_5	Dioxan	235-4	70,59	4,90	20,59	69,85	4,81	20,63
XXV	OH	$NHC_6H_4SO_3(3)$	Dioxan : apă	247-9	59,02	4,30	17,21	-	-	-
XXVI	OH	$NHC_6H_4SO_3(4)$	Dioxan : apă	225-8	59,02	4,30	17,21	58,87	4,21	17,19
XXIX	OH		DMF	-	60	4,20	16,80	-	-	-
XI	OCH_3	$NHC_6H_4SO_3(4)$	Etanol	147-8	59,76	4,58	16,73	59,53	4,49	16,61
XVII	OC_2H_5	Cl	Etanol	138-4	63,24	4,74	18,45	63,13	4,58	18,31
XII	OC_2H_5	$NHC_6H_4SO_3(4)$	Etanol	131-2	60,47	4,84	16,28	-	-	-
XIII	OC_3H_7	$NHC_6H_4SO_3(4)$	Etanol	167-9	61,13	5,09	15,85	-	-	-
XIV	OC_4H_3	$NHC_6H_4SO_3(4)$	Etanol	220-2	61,76	5,15	15,44	61,53	5,27	15,35
XXVII	OC_6H_5	$NHC_6H_4SO_3H(4)$	DMF	210-2	63,83	4,43	14,89	63,73	4,31	14,5
XXVIII	$OC_6H_4SO_3H(4)$	$NHC_6H_4SO_3H(4)$	Dioxan : apa	222-3	55,90	3,88	13,04	-	-	-

Analiza produselor acilate

Amino-alcoxi și amino-ariloxi-*s*-triazin-Δ^2-pirazolinele cât și produsele intermediare sintetizate au fost analizate și caracterizate prin metode fizico-chimice. Principalele caracteristici fizice ale alcoxi și ariloxi-*s*-triazin-Δ^2-pirazolinelor XXXI cât și rezultatele analizei elementare a unora dintre acestea sunt prezentate în tabelul 6.

Alcoxi- și ariloxi-*s*-triazin-Δ^2-pirazolinele sintetizate au fost caracterizate și prin spectroscopie în IR constatându-se similitudinea frecvențelor de vibrație cu cele ale unor compuși similari [4,6,7,9].

În cazul structurii de tip XXXI cu Y=OH se constată absorbția caracteristică vibrației de valență ν_{OH} la 3415 cm^{-1} și la 3045 cm^{-1}, aceasta din urmă indicând o asociere de tip intramolecular cu atomul de azot din ciclul *s*-triazinic.

În vederea confirmării structurii, unele din produsele prezentate în tabelul 6 au fost sintetizate prin două variante diferite, dovedindu-se ulterior prin identitatea caracteristicilor fizice identitatea de structură. Astfel structura XII a fost sintetizată conform variantelor reacției 3 și 4, structura XXVI prin reacțiile 4 și 6, iar structura XIV prin variantele reacțiilor 3 și 6.

Concluzii

S-a determinat că metoda optimă de sinteză a amino-alcoxi și amino-ariloxi-*s*-triazin-Δ^2-pirazolinelor este cea a utilizării ca agent acilant a diclor-*s*-triazin-Δ^2-pirazolinei, în cazul oxiderivaților cu puncte de fierbere peste 100°C, fiind posibilă, de asemenea, utilizarea monoclor-*s*-triazin-Δ^2-pirazolinelor.

Se confirmă și în cazul acilării oxiderivaților modificarea reactivității agentului acilant în funcție de prezența grupelor sulfonice grefate pe nucleul aromatic al aminei grefate în etapa a doua de condensare pe

nucleul *s*-triazinic, constatându-se același efect de creștere a reactivității în cazul poziției meta și diminuare a reactivității în cazul prezenței grupei sulfonice în poziția para.

S-a stabilit că reactivitatea oxiderivaților este mai scăzută decât cea a aminelor similare, scăderea reactivității oxiderivaților în funcție de structura acestora fiind de asemenea determinată.

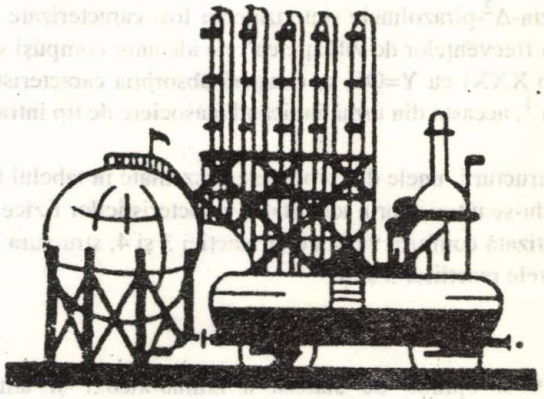
Se recomandă să se lucreze cu cantitatea stoichiometrică de alcoxid sau fenoxid de sodiu în vederea eliminării reacțiilor secundare de hidroliză. Ca mediu de reacție s-a stabilit că prezența apei în solvenți de tipul dioxanului sau a alcoolilor respectivi nu influențează randamentele sau puritatea produselor acilate.

În condițiile de acilare descrise se obțin produse unitare, care se pot ușor separa și purifica, efectuarea sintezelor prin mai multe variante dovedind structura chimică presupusă teoretic a amino-alcoxi și amino-ariloxi-*s*-triazin-Δ^2-pirazolinelor sintetizate.

Bibliografie

1. DUDLEY,J.R., THURSTON,J.T., SCHAEFER, F.C., HOLM-HANSEN,D., HULL, C.J. și ADAMS,P., J.Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p.2986
2. SCHAEFER,F.C., THURSTON,J.T. și DUDLEY,J.R., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p.2990
3. PREJMEREANU,I., BARBU,M., STOENESCU,C. și IVAN, F., Brevet RO nr.79484, 1980
4. PREJMEREANU,I., SEBE,I. și FLORU,L., Rev. Chim. (București), **45**, nr.4, 1994, p.291
5. PREJMEREANU,I., CÂMPEANU,I. și RUS, G., Buletin Informativ LAIC (București), **6**, 1987, p.36
6. PREJMEREANU,I., SEBE,I. și FLORU,L., Rev.Chim. (București), **45**, nr.7, 1994, p.554
7. PREJMEREANU,I., SEBE., I. și FLORU,L., Rev. Chim. (București), **45**, nr.10, 1994, p.853
8. PREJMEREANU,I., Rev.Chim. (București), **31**, nr.2, 1980, p.205
9. PREJMEREANU,I. și CÂMPEANU,I., Rev.Chim. (București), **36**, nr.10, 1985, p.894

Intrat în redacție : 16 II 1994



ANCA NICOLAE
OVIDIU MAIOR
CONSTANTIN DRĂGHICI
NICULINA CRÂNGUŞ

Derivaţi funcţionali de la 5-formilvanilină

C.Z.: 547. 576

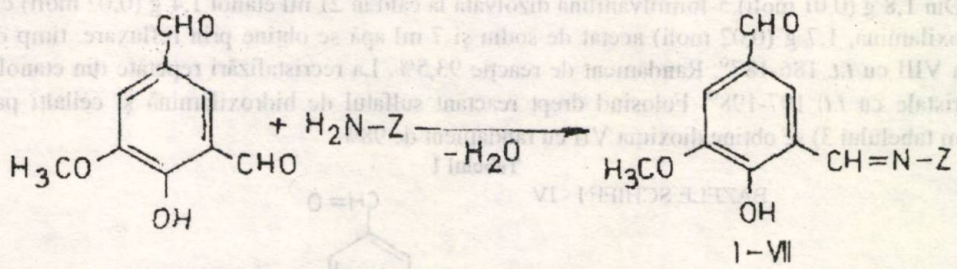
Some 5-formylvanillin functional derivatives were synthesized in order to obtain new potential biological activity compounds. In the 5-formylvanillin reaction with equimolecular quantities of aminoesters, hydroxylamine, semicarbazide and thiosemicarbazide, corresponding monofunctional derivatives were got. The compounds were characterized by thin layer chromatography and elementary analysis. The biological tests done on synthesized compounds proves that only the 5-formylvanillin monoxime and dioxime have antimicrobian activity.

Printre derivaţii funcţionali importanţi ai combinaţiilor carbonilice se numără bazele Schiff, oximele, semicarbazonele şi tiosemicarbazonele corespunzătoare. Aceşti compuşi, în afara utilizării lor la identificarea şi caracterizarea combinaţiilor carbonilice, au multiple aplicaţii în agricultură (ca insecticide, fungicide, ierbicide), în chimia analitică (reactivi, compuşi de complexare), în litografie (substanţe fotosensibile) etc. [1-7].

Derivaţii funcţionali menţionaţi şi în special oximele şi tiosemicarbazonele au proprietăţi farmacodinamice importante, având un spectru larg de utilizare în chimioterapie [8-15].

În vederea obţinerii de noi compuşi cu potenţială activitate biologică s-au sintetizat asemenea derivaţi funcţionali de la 5-formilvanilină.

Astfel, în reacţia 5-formilvanilinei cu cantităţi echimoleculare de aminoesteri, hidroxilamină, semicarbazidă sau tiosemicarbazidă s-au obţinut derivaţii monofuncţionali I - VII conform reacţiei generale de mai jos:



I-VII

unde *Z*: - CH_2COOCH_3(I) ; -$CH_2COOC_2H_5$(II);
- o. C_6H_4 -$COOCH_3$(III); -p. C_6H_4-$COOCH_3$(IV);
- OH(V); - $NHCONH_2$(VI); -$NHCSNH_2$(VII)

Partea experimentală

Baza Schiff I. La o soluţie formată din 1,8 g (0,01 moli) 5-formilvanilină dizolvată la cald în 20 ml etanol se adaugă 1,25 g(0,01 moli) clorhidrat de glicinat de metil (nota 1) dizolvat în 25 ml etanol şi 1,4 ml trietilamină.

Amestecul se lasă la temperatura camerei 24 h după care se filtrează. Se obţin 2,3 g. Randament de

Conf.dr.ANCA NICOLAE, prof.dr.OVIDIU MAIOR, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie
Ing.CONSTANTIN DRĂGHICI, Academia Română, Institutul de Chimie Organică
Prof. NICULINA CRÂNGUŞ, Liceul "Nicolae Iorga"

reacție 91,6%.

Nota 1. Clorhidratul glicinatului de metil.

La 37,5 ml (29,8 g; 0,93 moli) metanol anhidru se picură, sub agitare, la 0-2°, timp de 30 min, 4 ml (6,56 g; 0,055 moli) clorură de tionil. În continuare, se adaugă, sub agitare, timp de 25 min. 3,75 g (0,05 moli) glicocol și 6 ml metanol anhidru; amestecul se refluxează o oră și apoi se lasă să stea 24 h pentru definitivarea reacției. Precipitatul format se filtrează la presiune scăzută, se spală cu 10 ml metanol și cu 15 ml eter etilic. Se obțin 5,7 g glicinat de metil cu *t.t.* 174-175°.(în literatură este dată *t.t.* 175-176° [16]). Randament de reacție 90,9%.

Bazele Schiff II-IV se obțin conform metodei generale. Randamentele de reacție, solvenții de recristalizare și temperaturile de topire sunt trecute în tabelul 1.

La sinteza bazei Schiff II a fost necesar clorhidratul glicinatului de etil care s-a obținut conform notei 1 de la sinteza bazei Schiff I. Clorhidratul sintetizat are *t.t.* 143-144° conform datelor de literatură [16]. Randament de reacție 86%.

La obținerea bazei Schiff III s-a folosit antranilat de metil cu *t.t.*24,5°, *t.f.* 256°, d_4^{15} = 1,228, iar pentru baza Schiff IV s-a sintetizat clorhidratul *p*-aminobenzoatului de metil, conform modului de lucru descris la clorhidratul glicinatului de metil. Clorhidratul *p*-aminobenzoatului de metil se prezintă sub formă de cristale cu *t.t.* = 210-211°. Randamentul de reacție 72%.

Monoxima V. La 1,8 g(0,01 moli) 5-formilvanilină dizolvată la cald în 20 ml etanol se adaugă 0,695 g (0,01 moli) clorhidrat de hidroxilamină, 0,85 g (0,01 moli) acetat de sodiu anhidru și 5 ml apă. Amestecul de reacție se refluxează o oră, după care se răcește, iar precipitatul format se filtrează și se spală cu apă. Se obțin 1,84 g monoximă. Randament de reacție 94,5%. În toate variantele efectuate cu parametri diferiți (conform tabelului 3) s-a lucrat după această metodă.

Semicarbanoza VI. La 2,24 g(0,0124 moli)5-formilvanilină dizolvată la cald în 20 ml etanol se adaugă 1,34 g (0,012 moli) clorhidrat de semicarbazidă, 1,18 g(0,0120 moli) acetat de potasiu anhidru și 10 ml apă. Amestecul se refluxează o oră, apoi se lasă să stea 24 h. Etanolul se distilează la presiune redusă, iar reziduul se toarnă în apă. Solidul se filtrează, cristalele se spală pe filtru cu apă. Se obține semicarbazona VI brută. Randament de reacție 92%.

Celelalte variante de obținere a semicarbazonei (conform parametrilor din tabelul 3) sunt efectuate după același mod de lucru.

Tiosemicarbazona VII. Într-o instalație de reflux se introduc 2 g (0,011 moli) 5-formilvanilină și 23 ml etanol. La cald, se adaugă o soluție formată din 1 g (0,011 moli) tiosemicarbazidă în 23 ml apă. Amestecul se refluxează 2 h. După 24 h, lăsat la temperatura camerei, precipitatul se filtrează. Se obțin 2,5 g. Randament de reacție 92%.

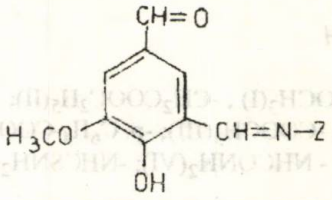
La sinteza tiosemicarbazonei (conform parametrilor din tabelul 3) s-a lucrat după aceeași metodă.

Dioxima VIII s-a obținut conform metodei indicate la monooxima V.

Din 1,8 g (0,01 moli) 5-formilvanilină dizolvată la cald în 21 ml etanol 1,4 g (0,02 moli) clorhidrat de hidroxilamină, 1,7 g (0,02 moli) acetat de sodiu și 7 ml apă se obține prin refluxare, timp de o oră, dioxima VIII cu *t.t.* 186-187°. Randament de reacție 93,5%. La recristalizări repetate din etanol 50% se obțin cristale cu *t.t.* 197-198°. Folosind drept reactant sulfatul de hidroxilamină și ceilalți parametri, (conform tabelului 3) se obține dioxima VII cu randament de 98%.

Tabelul 1

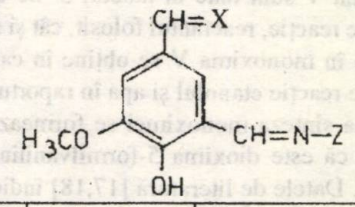
BAZELE SCHIFF I - IV



Nr.	*Z*	*G.M.*	T_p °C	Culoare cristal	Solvent recristalizat	Randament, %
1.	$-CH_2-COOCH_3$ I	251,24	165-6	galben	etanol	91,6
2.	$-CH_2-COOC_2H_5$ II	265,26	151-2	galben	etanol	83,7
3.	$-C_6H_4-COOCH_3$ (o.) III	313,31	144-5	roșu	etanol	91
4.	$-C_6H_4-COOCH_3$ (p.) IV	313,31	181-2	portocaliu	benzen	87

Tabelul 2

CONSTANTE CARACTERISTICE COMPUȘILOR V - X



Nr.	Compus			G.M.	T_t, °C	Culoare cristal	Solvent recristalizat
	X	Z					
1.	O	OH	V	195,17	171-172 a)	incolor	$C_2H_5OH : H_2O$ 1:1
2.	O	$NHCONH_2$	VI	237,21	216-217 d*	galben-pal	$C_2H_5OH : H_2O$ 1:1
3.	O	$NHCSNH_2$	VII	253,28	212-213 d*	galben-pal	DMF b) : H_2O 1:2
4.	NOH	OH	VIII	210,19	197-198 c)	alb	$CH_3COOC_4H_9$ pp cu eter de petrol
5.	O	$OCOCH_3$	IX	237,21	133-134	alb	C_2H_5OH
6.	$NOCOCH_3$	$OCOCH_3$	X	294,26	136-137	alb	C_2H_5OH

a) În literatura [17] t.t. 166-167° fără să se indice care grupă carbonil a fost supusă reacției de oximare;
b) DMF = dimetilformamidă;
c) În literatură [18] *t.t.* 187-187,5° (recristalizare din apă)
* Temperatură de topire cu descompunere

Derivatul acetilat al monoximei IX. Amestecul format din 1g (0,005 moli) monoximă V și 7 ml (7,6g; 0,074 moli) anhidridă acetică se dizolvă la încălzire slabă și apoi se lasă în repaus o oră. Se adaugă 20 ml apă, iar precipitatul se filtrează și, pe filtru, se spală cu apă. Se obține 1 g derivat acetilat. Randament de reacție 85%.

Derivatul acetilat al dioximei X. Modul de lucru este identic cu cel de la derivatul acetilat IX. Prin introducerea în reacție a 0,85 g (0,004 moli) dioxima VII și 5 ml (0,053 moli) anhidridă acetică se obțin 1,1 g produs brut. Randament de reacție 88,6%.

Constantele caracteristice ale compușilor sintetizați V-X sunt date în tabelul 2.

-Spectrele IR au fost înregistrate la un aparat UR-20 în cloroform. Spectrele RMN au fost efectuate în $CDCl_3$ utilizând TMS ca standard intern la un aparat VARIAN A=60A la 60 MHz.

- Cromatografia în strat subțire (CSS) s-a efectuat pe plăcuțe cu silicagel Merck. Tehnica de lucru a fost unidimensională. Developarea s-a realizat în diverse sisteme conform celor indicate în tabelul 4. Detectarea spoturilor s-a realizat cu vapori de iod.

- Testul antibacterian "în vitro" s-a efectuat prin metoda difuzimetrică. Sursa de difuzie fiind discuri cu diametrul de 10 mm impregnate cu substanțele potențial antibiotice (diluție de substanță 10 mg/ml în dimetilformamidă); ca mediu de cultură s-a utilizat geloza Mueller - Hinton *p*H= 7,2 - 7,4. Cultura bacteriană pentru germeni (Stafilococ, Escherichia coli, Shigella, Enterococ) s-a realizat în bulion glucozat proporție 0,1 ml cultură bacteriană în 9,9 ml bulion.

Rezultate și discuții

Din datele de literatură [19-21] rezultă că din cele două grupări carbonil din molecula 5-formilvanilinei, mai susceptibilă în reacție este gruparea formil din poziția orto față de gruparea hidroxil. Deci, în reacția 5-formilvanilinei cu nucleofilii cu caracter bazic, în raportul molar de 1 : 1 între reactanți, este posibilă formarea cu precădere a compușilor I-VII.

Sinteza bazelor Schiff I-IV implică două etape și anume formarea esterului aminoacidului corespunzător și apoi condensarea acestuia cu 5-formilvanilină.

Reacția de oximare s-a efectuat cu clorhidrat sau sulfat de hidroxilamină [17,22]. Randamentele în

monoxima V sunt date în tabelul 3. Se constată că randamentul în oximă este influențat de parametrii: timpul de reacție, reactantul folosit, cât și solvenții utilizați ca mediu de reacție. De exemplu, un randament de 94 % în monoxima V se obține în cazul utilizării ca reactant a clorhidratului de hidroxilamină și ca mediu de reacție etanolul și apa în raportul volumar de 4 : 1 (v/v), la un timp de reflux de o oră.

La sinteza monoximei se formează în cantitate foarte mică și un alt produs, care prin analiză se constată că este dioxima 5-formilvanilinei.În vederea confirmării celor observate s-a sintetizat această dioximă. Datele de literatură [17,18] indică posibilitatea formării acestui compus din clorhidrat sau sulfat de hidroxilamină. În încercările de laborator s-a obținut dioxima VIII cu un randament de 98% utilizând ca reactant sulfatul de hidroxilamină, iar ca mediu de reacție etanol și apă în raportul volumar de 1 :3 (v/v) la reflux, timp de 30 min (tabelul 3).

Temperaturile de topire și unele constante caracteristice ale oximelor sintetizate sunt date în tabelul 2. Oximele au fost caracterizate prin derivații acetilați corespunzători (IX și X) ale căror constante sunt date, de asemenea, în tabelul 2.

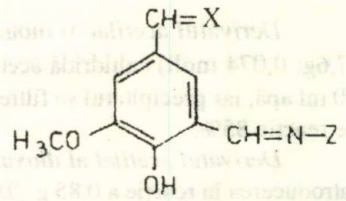
Ținând seama că activitatea biologică a unor oxime este accentuată prin complexare [23] s-au sintetizat asemenea combinații și de la oximele V și VIII obținându-se complecșii cu Cu(II) și Ni(II) corespunzători [24]. Formarea combinațiilor complexe este posibilă datorită poziției orto a grupării oximinice față de gruparea hidroxil din moleculă. Obținerea acestor combinații complexe în cazul monoximei V confirmă ipoteza unei reactivități mărite a grupării formil din poziția 5 din molecula dialdehidei.

De asemenea, de la 5-formilvanilină s-au mai sintetizat monosemicarbazona VI și monotiosemicarbazona VII ale căror randamente de reacție din unele încercări sunt date în tabelul 3, iar temperaturile de topire, culoarea cristalelor și solvenții de recristalizare sunt trecute în tabelul 2.

Produșii sintetizați (I-X) au fost caracterizați prin spectre IR și RMN, cromatografie în strat subțire (CSS) și analiză elementară. Sistemele de developare în CSS, valorile Rf obținute cât și procentul de azot (teoretic și experimental) din moleculele compușilor sintetizați sunt trecute în tabelul 4.

Tabelul 3

RANDAMENTELE DE REACȚIE ÎN SINTEZA COMPUȘILOR V - VIII



Nr.	Compus			Reactant*		Timp de reacție, h	Solvenți C_2H_5OH/H_2O v/v	Randament, %
	O	Z		formula	moli			
1.	O	OH	V	$NH_2OH \cdot HCl$	0,01	1	3/1	92
2.	O	OH	V	$NH_2OH \cdot HCl$	0,01	1	4/1	94,5
3.	O	OH	V	$NH_2OH \cdot 1/2H_2SO_4$	0,01	0,5	1/3	90
4.	NOH	OH	VIII	$NH_2OH \cdot 1/2H_2SO_4$	0,02	0,5	1/3	98
5.	NOH	OH	VIII	$NH_2OH \cdot HCl$	0,02	1	3/1	93,5
6.	O	$NHCONH_2$	VI	$H_2NNHCONH_2 \cdot HCl$	0,01	1	4/1	95
7.	O	$NHCONH_2$	VI	$H_2NNHCONH_2 \cdot HCl$	0,01	1	2/1	92
8.	O	$NHCSNH_2$	VII	$H_2NNHCSNH_2$	0,01	1	1/1	89
9.	O	$NHCSNH_2$	VII	$H_2NNHCSNH_2$	0,01	2	1/1	92
10.	O	$NHCSNH_2$	VII	$H_2NNHCSNH_2$	0,01	1	1/2	86

* În toate încercările s-au folosit 0,01 moli de 5-formilvanilină

Tabelul 4

VALORI ALE COMPUȘILOR I - X DIN CSS ȘI ANALIZĂ ELEMENTARĂ

Compus		CSS		Analiza de azot	
Formulă brută		Rf.	Sistem de develop., v/v	N teoretic, %	N exp., %
$C_{12}H_{13}O_5N$	I	0,55	$CHCl_3$: MeOH 5 : 0,5	5,58	5,60
$C_{13}H_{15}O_5N$	II	0,53	$CHCl_3$: MeOH 5 : 0,5	5,28	5,41
$C_{17}H_{15}O_5N$	III	0,72	$CHCl_3$: MeOH 5 : 0,5	4,47	4,81
$C_{17}H_{15}O_5N$	IV	0,78	$CHCl_3$: MeOH 5 : 0,5	4,47	4,70
$C_9H_9O_4N$	V	0,54	$CHCl_3$: MeOH 5 : 0,5	7,18	7,35
$C_{10}H_{11}O_4N_3$	VI	0,65	Dioxan : $CHCl_3$: MeOH 2 : 2 : 2	17,71	17,86
$C_{10}H_{11}O_3N_3S$	VII	0,69	Dioxan : $CHCl_3$: EtOH 3 : 1 : 3	16,60	16,96
$C_9H_{10}O_4N_2$	VIII	0,36	$CHCl_3$: MeOH 5 : 0,5	13,38	13,50
$C_{11}H_{11}O_5N$	IX	0,57	Acetonă : Eter de petrol 7 : 3	5,90	6,03
$C_{13}H_{14}O_6N_2$	X	0,54	Acetonă : Eter de petrol 7 : 3	9,52	9,70

În spectrele IR ale compușilor obținuți au fost identificate benzi de absorbție pentru υCHO(1670-1680 cm^{-1}) și υC=N(1600-1612 cm^{-1}) date în tabelul 5, cât și o serie de benzi de absorbție caracteristice nucleului benzenic (810, 825, 1115, 1200, 1570 cm^{-1}) - valori care confirmă structura acestor compuși [25].

În cazul bazelor Schiff I-IV apare în plus o bandă caracteristică carbonilului din gruparea ester în domeniul 1700 - 1740 cm^{-1}, valoare concordantă cu datele din literatură [26]. În spectrul semicarbazonei VI pe lângă banda "amida I" la 1665 - 1670 cm^{-1} suprapusă peste υCHO apare și o bandă la 1580 cm^{-1} (amida II). La tiosemicarbazona VII se observă banda de la 1520 cm^{-1} atribuită vibrației grupei N-(C=S)-N și 1200 cm^{-1} (υC=S), valori similare cu cele din literatură [10,27].

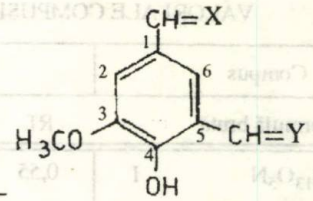
În spectrul IR al dioximei VIII, absența benzii de la 1680 cm^{-1} confirmă participarea celor două grupări formil din molecula compusului de bază la reacția de oximare.

Compușii sintetizați I - X au fost caracterizați și prin spectre RMN. În vederea unei atribuiri concrete a semnalelor din spectrele RMN, de exemplu pentru compușii V și VIII s-au luat ca modele oximele corespunzătoare salicilaldehidei (XI), *p*-hidroxibenzaldehidei (XII) și vanilinei (XIII). Spectrele RMN au fost efectuate în acetonă deuterată și înregistrate în condiții identice obținându-se următoarele valori pentru deplasările chimice ale protonului din gruparea -CH=N- din compușii de mai sus : δ = 8,37 ppm (XI), 8,10 pm (XII) și 8,13 ppm (XIII). În spectrul RMN al monoximei V înregistrat în condiții identice cu modelele de mai sus se constată că deplasarea chimică a acestui proton (δ = 8,54 ppm) este apropiată de valoarea aceluiași proton din salicilaldoximă (δ=8,37 ppm). În cazul dioximei VIII, semnalul δ=8,43 ppm (cu valoare apropiată ca în salicilaldoxima și monoxima V) se atribuie grupării oximinice vecină cu gruparea hidroxil, iar deplasarea chimică δ = 8,12 ppm, apropiată de valoarea aceluiași proton din oximele *p*-hidroxibenzaldehidei și vanilinei, se atribuie protonului aldehidic din poziția 1 din moleculă.

Parametrii spectrali ai compușilor sintetizați sunt prezentați în tabelul 5.

Tabelul 5

PARAMETRII SPECTRALI PENTRU COMPUȘII I - X



Nr.	Compus	X	Y	IR		RMN Deplasare chimică (δ ppm); multiplicitate *; const. cuplaj (J, Hz)**						
				$\nu_{C=O}$ cm^{-1}	$\nu_{C=N}$ cm^{-1}	Solvent	CH=X	CH=Y	H_2	H_6	CH_3O	Alte semnale
1.	5-formil-vanilina	O	O	1680 1660	- -	$CDCl_3$ $(CD_3)_2CO$	10.42*s* 10.36*s*	10.28*s* 10.01*s*	7.65*d* (1.8) 7..71*d* (1.8)	7.81*d* (1.8) 8.03*d* (1.8)	4.01*s* 4.05*s*	-
2.	I	O	NCH_2COOCH_3	1672	1605	$CDCl_3$	9.80*s*	8.40*s*	7.43*d*	7.41*d*	3.95*s*	CH_2: 4.47*s* $-COOCH_3$:3.81*s*
3.	II	O	$NCH_2COOC_2H_5$	1675	1600	$CDCl_3$	9.78*s*	8.38*s*	7.42*d*	7.39*d*	3.94*s*	NCH_2: 4.43*s* $-COOC_2H_5$:4.25*q* 1.39*t*
4.	III	O	$NC_6H_4COOCH_3$(o)	1670	1610	$CDCl_3$	10.05*s*	8.83*s*	7.61*s*	7.75*s*	4.18*s*	8.30*d*(8.0) 7.58*d*(8.0) $COOCH_3$ 4.18*s*
5.	IV	O	$NC_6H_4COOCH_3$(p)	1680	1610	$CDCl_3$	9.86*s*	8.73*s*	7.37*d*	7.58*d*	3.95*s*	8.15*d*(8.1) 7.58*d*(8.1) $COOCH_3$ 4.00*s*
6.	V	O	NOH	1672	1612	$(CD_3)_2CO$	9.95*s*	8.54*s*	7.51*d* (1.9)	7.72*d* (1.9)	3.98*s*	11.2 OH (larg)
7.	VI	O	$NNHCONH_2$	1678	1602	$(CD_3)_2CO$	10.10*s*	8.26*s*	7.31*d* (1.9)	7.70*d* (1.9)	3.92*s*	-
8.	VII	O	$NNHCSNH_2$	1670	1602	$(CD_3)_2CO$	9.85*s*	8.38*s*	7.41*d* (1.8)	8.00*d* (1.8)	3.98*s*	-
9.	VIII	NOH	NOH	-	1610	$(CD_3)_2CO$	8.12*s*	8.43*s*	7.26*d* (1.9)	7.38*d* (1.9)	3.89*s*	-
10.	IX	O	NOAc	1670	1610	$CDCl_3$	9.95*s*	8.65*s*	7.29*d* (1.8)	7.45*d* (1.8)	4.02*s*	$COCH_3$ 2.24*s*
11.	X	NOAc	NOAc	-	1610	$CDCl_3$	8.27*s*	8.53*s*	7.29*d* (1.8)	7.46*d* (1.8)	3.92*s*	$COCH_3$ 2.27*s*

* Multipilicitate *s* (singlet), *d* (dublet), *t* (triplet), *q* (cuartet); ** Constanta de cuplaj este scrisă în paranteză

De asemenea, cu ajutorul spectrelor RMN s-a putut dovedi reactivitatea mai mare a grupei formil din poziția 5 față de cea din poziția 1. În sprijinul acestei ipoteze s-a efectuat reacția de oximare pe un amestec echimolecular de salicilaldehidă, *p*-hidroxibenzaldehidă și hidroxilamină. Amestecul obținut dozat prin RMN (din raportul integralelor) pune în evidență un raport molar al oximelor ortohidroxi - și parahidroxibenzaldehidei de 3/1, ceea ce indică că gruparea formil din vecinătatea grupării hidroxil participă mai rapid în reacțiile de condensare cu cantități echimoleculare de reactiv.

La compușii sintetizați s-a efectuat un screening al activității antimicrobiene prin metoda difuzimetrică. S-a constatat că doar oximele V și VII sunt active față de germenii gram pozitivi (stafilococi).

Concluzii

- În reacția 5-formilvanilinei cu cantități echimoleculare de nucleofil cu caracter bazic (amine, hidroxilamină, semicarbazidă, tiosemicarbazidă) se formează derivații monofuncționali corespunzători I-VII - substanțe cu posibilă acțiune biologică.

- Din datele spectrale (IR și RMN), cât și din posibilitatea de complexare a monoximei V se poate argumenta că reacția de condensare între dialdehidă și bazele cu azot are loc mai ușor la gruparea formil din poziția 5.

- La efectuarea unor teste biologice se constată că monoxima și dioxima 5-formilvanilinei prezintă activitate antimicrobiană față de germenii gram pozitivi (Stafilococ).

Bibliografie

1. TRIVEDI,B., DESAI,R. și SHAH,V.H., J.Inst.Chem. (India), **64**, 1992, p.114; C.A.**119**, 1993, 18072 l t
2. NAKAI,H., SUZUKI,T. și MATSUMURA,T. Jpn.Kokai Tokkyo Koho J.P.04 362 647, 15 dec. 1992; C.A. **119**, 1993, 149531g
3. MORIYAMA,Y., KAWAGUCHI,A.,SASAKI,N., INOE,M., ARAI,M. și FUJIOKA,K., Jpn.Kokai Tokkyo Koho JP.05 148 104, 15 Jun. 1993; C.A. **119**, 1993, 175862k
4. ARAI,M., FUJIOKA,K., MORIYAMA,Y., KAWAGUCHI,A., HASUIKE, H. și TAKAHASHI,K., Eur. Pat.Appl.EP. 510 838; 28 oct. 1992; C.A.**118**, 1993, 170743 s
5. WENDEROTH,B., SHUETZ,F., BRAND,S., SAUTER,H. și ANUMERMANN,E., Eur.Pat.Appl.EP.354 571; C.A. **113**, 1990, P 131748 z
6. MISHRA,P.,CHOWDHARI,D., KATROLIA,S.P. și AGRAWAL,R.K., Hind. Antibiot. Bull., **30**, 1988, p.37; C.A. **109**, 1988, 208128z
7. MASSOLINI,G., KITSOS,M., GAUDINI,G. și CACCIALANZO,G., G., Restic.Sci., **26**, 1989, p.209, C.A.**111**, 1989, 110906t
8. WATANABE,K.,Jpn. Kokai Tokkyo Koho J.P.0268, 303; C.A. **113**, 1990, 80490
9. DIAZ-GARCIA,A., MINSAL,I., CAO-VASQUEZ,R. și CANOLES,C.E., Rev.Cubana.Farm., **23**, 1989, p.29; C.A. **113**, 1990, p.145
10. VANUGOPAL,D., PANDYA,D. și NAIR,B., J.Indian.Chem.Soc. **66**, 1989, p.344
11. DIMMOCK, J. R., SIDHU, K. K., THAYER, R. S., MACK, P., DUFFY, M.J., REID, R. S., QUAIL, J. W., PUGAZHENTHI,V. și ONG, A., J. Med. Chem. **36**, 1993, p. 2243; C.A.**119**, 1993, 159816 t
12. NAKANO,J., FRUKUI,H., HAIGOH,H., SENDA,H., IWATANI,W. și ARIKO,T., Eur.Pat.Appl. E.P.541086; 12 mai 1993; C.A. **119**, 1993, 180677 h
13. LIU,P., LI,ZH., LI.Y., WANG,X. și XU.L., Shandongyike daxue xuebao, 1992, p.340; C.A. **119**, 1993, 24472 g
14. WEST,D.X., LIBERTA,A.E., RAJENDRAN,K.G. și HALL,I.H., Anti-cancer Drugs, **4**, 1993, p.241; C.A.**119**, 1993, 131053 t
15. KHALID,S.M., KHAN,S.A., ARIF,M., SHAFIG,S. și SAIFY,Z.S., Pak.J.Pharm.Sci., **5**, 1992, p.161; C.A. **119**, 1993, 135379b
16. *** Manualul inginerului chimist; Ed.Tehnică, vol.II, 1973, p.104
17. KOETSCHET,J. și KOETSCHET,P., Helv.Chim. Acta., 1930, p.482
18. FAVRE,C., Helv.Chim.Acta., 1953, p.712
19. PEARL,A.J. și BEYER,L.D., J.Amer.Chem. Soc., **74**, 1952, p.4266
20. PROFFT,I. și STÜHMER,K., Arch.Pharm., 1967, p.2
21. NICOLAE,A. și MAIOR, O., Rev.Chim. (București), **41**, 1990, p.223
22. METZGER,H., Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) Georg. Thieme. Stuttgart Band X/4 1968, p.10
23. WILLIAMS,D.R., Chem.Rev., **72**, 1972, p.203
24. ZĂLARU,F., NICOLAE,A. și MEGHEA, A., Rev.Roum.Chim. 1995 (sub tipar)
25. AVRAM,M. și MATEESCU,G.,D, Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică. Ed.Tehnică, 1966, p.266
26. BROOKS,C.J.W., ENGLINTON,G. și MORMAN,J.F., J.Chem.Soc., 1961, p.106
27. CHATTERJEE,P., DUGGAL,H.K., AGARWALA,B.Y. și DEY,A.K., J.Indian.Chem.Soc., **66**, 1989, p.550

Intrat în redacție: 25 II 1994

PAVEL PETROV
ILSE BACALOGLU
IOAN BOC
IOAN MACARIE
FLORIN VLAD

Studiu experimental privind reacția de clorurare a nitrobenzenului

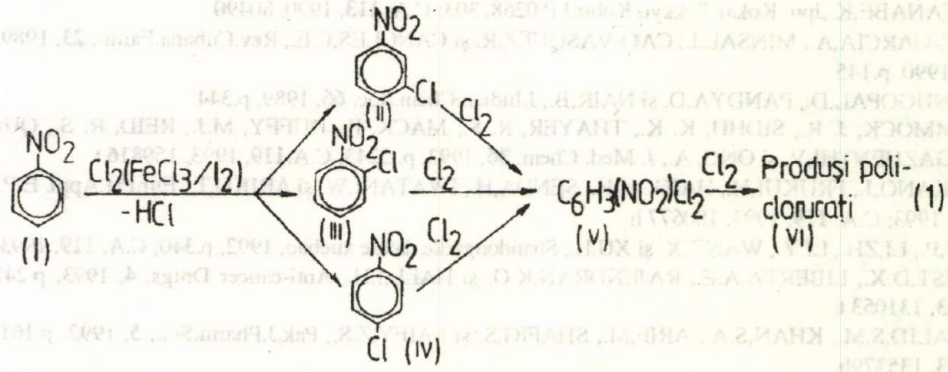
C.Z.: 547. 546

The paper presents the laboratory - level experimental study results, as well as the installation used in nitrobenzene catalytical chlorination. The various parameters influence upon the 3-chlorine-nitrobenzene formation process is commented.

The product thus synthesized was characterized by its melting points, UV-VIS and IR spectra, thin layer and gas chromatography.

m-Clornitrobenzenul este un intermediar cu multiple aplicații în sinteze de baze diazotabile, coloranți, erbicide și medicamente.

Reacția de clorurare catalitică a nitrobenzenului, ca metodă de prepare a *m*-clornitrobenzenului, decurge cu formarea în paralel a izomerilor *o*- și *p*-, și chiar a produșilor di- și policlorurați, așa cum se poate reprezenta prin schema de reacție (1):



Selectivitatea reacției de clorurare a nitrobenzenului este influențată de mai mulți factori [1-7]: raportul molar dintre reactanți, temperatura, natura și concentrația catalizatorilor, durata clorurării, gradul de anhidrificare a reactanților și utilizarea unor agenți de anhidrificare, eliminarea din sistemul reactant a acidului clorhidric format și a execesului de Cl_2 nereacționat.

În ceea ce privește *raportul molar* dintre reactanți, în practică se lucrează cu o cantitate mai mică de Cl_2 decât cea stoichiometric necesară. Aceasta, deși asigură o conversie relativ scăzută, este de dorit pentru evitarea reacțiilor secundare și este justificată și de posibilitatea separării cu ușurință a nitrobenzenului nereacționat.

Prin utilizarea de *catalizatori* ca: I_2, $SbCl_3$, $FeCl_3$, obținerea *m*-clornitrobenzenului are loc cu un randament apreciabil dar necesită un timp îndelungat [2]. Utilizând un amestec de 0,1-0,8% I_2 și 2-8% $FeCl_3$ anhidră (raportate la masa nitrobenzenului) se obține o creștere apreciabilă a vitezei de reacție [3].

Ing.PAVEL PETROV,Industria Textilă Timișoara, Laborator cercetare, dr.ing. ILSE BACALOGLU,U.S.A., State University of New Jersey, dr.ing. IOAN BOC, ing. IOAN MACARIE, ing.FLORIN VLAD, Univesitatea Tehnică Timișoara. Facultatea de Chimie Industrială

Temperatura de lucru trebuie menținută în intervalul 15-90°C, regimul de temperatură optim fiind în funcțiile de valorile celorlați parametri.

În ceea ce privește *durata clorurării*, procesul de clorurare decurge destul de selectiv până la o creștere de 70-80% în masă față de teorie, dar criteriul determinant al duratei procesului este compoziția chimică a amestecului.

Procesul de clorurare în prezență de $FeCl_3$ implică un mediu perfect anhidru și de aceea în studiul experimental de laborator s-au utilizat materii prime anhidrificate în prealabil cu $CaCl_2$ anhidră.

Pentru experimentarea la nivel de instalație pilot s-a procedat la adăugarea de triclorură de fosfor ca agent de anhidrificare [8]. De remarcat că triclorura de fosfor utilizată are și un efect favorabil asupra procesului de dizolvare a catalizatorului de $FeCl_3$ în masa de nitrobenzen, cu formarea unui sistem reactant omogen. Efectul favorabil al PCl_3 asupra compatibilității catalizatorului cu sistemul reactant se explică prin formarea de acid clorhidric pe seama umidității materiilor prime. O concentrația minimă de acid clorhidric în sistemul reactant este dorită și pentru o absorbție mai bună a clorului în masa de reacție.

Partea experimentală

Nitrobenzenul p.a. (Reactivul) s-a utilizat după o prealabilă anhidrificare cu $CaCl_2$. S-au folosit drept catalizatori de clorurare: clorură ferică și iod p.a. (Fluka), iar ca agent de anhidrificare s-a utilizat triclorura de fosfor tehnică (Combinatul Petrochimic Borzești).

S-au mai utilizat clorura de calciu anhidră, acid clorhidric (Reactivul). Determinările experimentale au fost executate într-o instalație de clorurare, care constă din: butelie de clor, compensator de sticlă, vase spălătoare cu H_2SO_4, debitmetru de clor, vas tampon, reactor de clorurare tip coloană, tub cu clorură de calciu anhidră, vase de absorbție acid clorhidric.

Temperatura în reactorul de clorurare s-a reglat cu ajutorul unui termostat U_1 (Germania).

Mod de lucru

În clorurator se introduc 307,5 ml de nitrobenzen de 99% (3 moli) în care s-au dizolvat în prealabil 18,75 g de $FeCl_3$ și 1,5 g I_2, când se formează o masă de reacție de culoare brun-închisă.

Masa de reacție se termostatează la temperatura datorită, în intervalul 25-50°C. Se admite clorul cu un debit care să permită realizarea raportului molar între reactanți C_6H_5-NO_2:Cl_2=1: 0,83 într-un interval de timp de circa 10-15 h. Se prevalează probe din masa de reacție, la diferite intervale de timp și se stabilește compoziția masei de reacție prin analiza gaz-cromatografică.

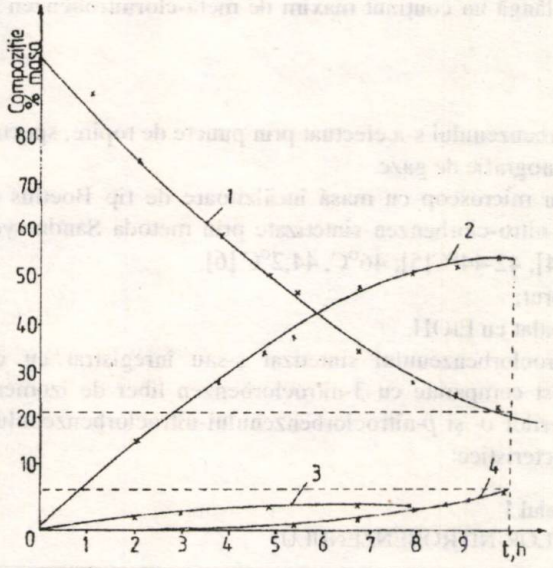


Fig.1. Graficul variației compoziției amestecului de reacție la clorurarea nitrobenzenului, t=45°C, q_{Cl} =5,6l/h
1 - % masă nitrobenzen; *2* - % masă meta-clornitrobenzen; *3* - % masă orto-clornitrobenzen
4-%masă produs diclorurat

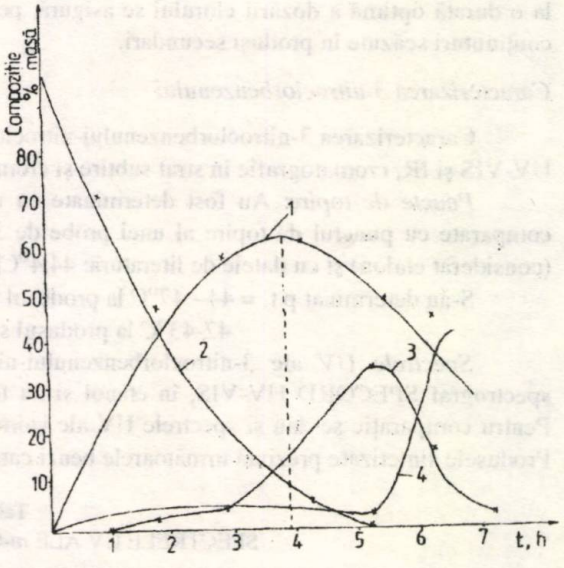


Fig.2. Graficul variației compoziției amestecului de reacție la clorurarea nitrobenzenului, t=40°C, q_{Cl} =11,2l/h
1 - % masă meta-clornitrobenzen; *2*-% masă nitrotoluen; *3* - % masă-diclornitrobenzen; *4* - % masă produs policlorurat

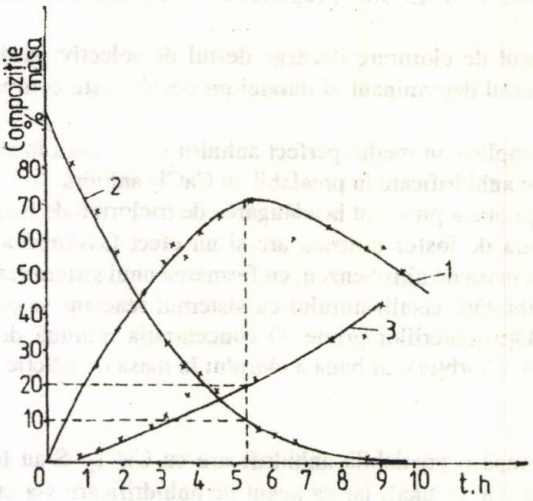


Fig. 3. Graficul variației compoziției amestecului de reacție la clorurarea nitrobenzenului, la t=25°C, q_{Cl} =11,2l/h
1 - % masă clornitrobenzen; *2* - % masă nitrobenzen; *3* - % masă produs policlorurat

Analiza gaz-cromatografică s-a făcut pe un aparat FRACTOVAP-CARLO ERBA tip T, condițiile de cromatografiere fiind următoarele:

- Coloană: lungime 1 m, diametrul $\varnothing_{ext}$ = 6 mm; -faza staționară: IGEPAL CO-880 conc. 5%; - suport :Cromosorb W silanizat 60-80 Mesh; - temperatura: coloană izoterm 3 min. la 115°C, programat 115-250°C; viteza de încălzire : 18°C/min; - temperatură detector: 280°C; - temperatură injector: 280°C; - gaz purtător: hidrogen 70 ml/min; - detector: termoconductibilitate (TC); - solvent: etanol; - volum injectat: 8 µl; - viteza de injectare: 1 cm/min.

Sintezele au fost conduse la diferite temperaturi, cu diferite debite de clor, la diferite concentrații de catalizatori. Variația în funcție de timp a concentrației reactanților și produșilor de reacție este prezentată prin graficele din figurile 1-3.

Rezultate și discuții

Selectivitatea procesului de clorurare catalitică a nitrobenzenului pentru obținerea *m*-clor-nitrobenzenului este puternic influențată de temperatură. În intervalul de temperatură cuprins între 25 și 50°C, selectivitatea procesului scade cu creșterea temperaturii. Astfel, pentru aceeași cantitate de clor dozată la temperaturile t_1 = 25°C și t_2 = 40°C, conținutul procentual în produs diferă de la 72% la 46%.

Lucrând cu debite mici de clor, respectiv printr-un proces de clorurare mai lent, se realizează o mai bună selectivitate. Astfel, prin dublarea debitului de clor, conținutul în produși secundari crește de la 9% la 32% (pentru aceeași cantitate de clor introdusă).

Din graficele, ce reprezintă variația în timp a "compoziției masei clorurate, se poate stabili un timp optim" de oprire a dozării clorului, care corespunde unei concentrații maxime în produsul dorit, meta-clor-nitrobenzen (timp optim = 4-5 h la un debit de 11,2 l/h). Prin conducerea procesului cu debite mici de clor, la o durată optimă a dozării clorului se asigură, pe lângă un conținut maxim de meta-clornitrobenzen și conținuturi scăzute în produși secundari.

Caracterizarea 3-nitroclorbenzenului

Caracterizarea 3-nitroclorbenzenului-nitroclorbenzenului s-a efectuat prin puncte de topire, spectre UV-VIS și IR, cromatografie în strat subțire și cromatografie de gaze.

Puncte de topire: Au fost determinate cu un microscop cu masă încălzitoare de tip Boetius și comparate cu punctul de topire al unei probe de 3-nitro-clorbenzen sintetizate prin metoda Sandmayer (considerat etalon) și cu datele de literatură: 44,4°C[4]; 42-44°C[5]; 46°C, 44,2°C [6].

S-au determinat p.t. = 44 - 47°C la produsul brut;

42-43°C la produsul spălat cu EtOH.

Spectrele UV ale 3-nitroclorbenzenului-nitroclorbenzenului sintetizat s-sau înregistrat cu un spectrograf SPECORD UV-VIS, în etanol și au fost comparate cu 3-nitroclorbenzen liber de izomeri. Pentru comparație se dau și spectrele UV ale izomerilor *o*- și *p*-nitroclorbenzenului-nitroclorbenzenului. Produsele sintetizate prezintă următoarele benzi caracteristice:

Tabelul 1

SPECTRELE UV ALE *m*-CLOR-NITROBENZENULUI

m-clornitrobenzen (sintetizat)			*m*-clornitrobenzen (etalon)		
λ_{max}[nm] solvent : etalon					
$\lambda_{1\,max}$ 211	$\lambda_{2\,max}$ 261	$\lambda_{3\,max}$ 300	$\lambda_{1\,max}$ 211	$\lambda_{2\,max}$ 259	$\lambda_{3\,max}$ 297

Tabelul 2

SPECTRELE IR ALE *m*-CLORNITROBENZENULUI

Atribuirea benzilor $\bar{\nu}$ [cm^{-1}]		Literatură $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] [9]		
$\nu_{CH(asim)}$	3100	3090	1590	1540
arom.	1590	1470	1350	1300
	1540	1140	1060	880
$\nu_{NO_2\ asim}$	1470	790	740	730
ν_{NO_2}	1350			
β_{CH}	1140			
	1060			
δ_{NO_2}	880			
γ_{CH}	790			
(3H adiacenți)	740			
$\nu_{C\text{-}Cl}$	730			

Tabelul 3

VALORILE R_f PENTRU 3-CLORNITROBENZEN

Produs:	3-clornitrobenzen (sintetizat)	3-clornitrobenzen (etalon)
Faza staționară:	Silicagel G (+Zn)	
Faza mobilă:	hexan : acetonă (8:1)	
R_f:	0,58	0,58
Vizualizare:	*p*-dimetil-amino-benzaldehidă, soluție etanolică acidă, spot galben-oranj	
Faza staționară:	Silicagel Si- F	
Faza mobilă:	*n*-hexan : acetonă (8:1)	
R_f:	0,46	0,46
Vizualizare:	lumină UV: spot roșu	

Spectre IR: Spectrele IR s-au efectuat cu un spectrograf SPECORD IR-75 în pastilă de KBr și prezintă benzile caracteristice indicate în literatură [9].

Cromatografia în strat subțire s-a efectuat utilizând plăci de sticlă (5 x 10 cm) pe care s-au depus Silicagel G (Silicagel G + 60 ml H_2O + 2 g Zn, agitare 75 s, uscare la 100°C timp de 3 h). S-au utilizat, de asemenea, folii de aluminiu (51 x 100 mm) pe care s-a depus fază staționară, silicagel Si.F, cu indicator de fluorescență (254 nm), grosimea stratului fiind de 0,2 mm (produs Riedel de Hoën). În tabelul 3 se indică valorile R_f pentru produsul principal. Produsele sintetizate conțin 1 - 3 produși însoțitori în cantități mici, care corespund, probabil, izomerilor cât și nitrobenzenului, eventual, înglobat.

Concluzii

Rezultatele experimentale înregistrate au permis stabilirea condițiilor optime de lucru în procesul de clorurare catalitică a nitrobenzenului pentru obținerea a 3-clornitrobenzenului pe baza unei tehnologii viabile pentru transpunerea industrială.

Bibliografie

1. FIERTZ-DAVID,H.E. și BLANGEY,L., "Grundlegende Operationen der Farbenchemie", Ed.Springer,, Viena, 1946, p.112
2. BAESSLER,K., (HOECST AG), Brevet Germania, 2156285, cl CO7c 79/12, 17.05.1973
3. POPA,C. Brevet RO 52782, cl CO7c, 13.12.1971
4. BET, I. I., CHISTYAKAVA, C. A., OVCHINIKOV, P. E., REBROVA, V. V., GUSEVA, L. G. și SCHERBETOVA, S. S., Pr. Gos. Inst. Prikl. Him., **62**, 1969, p. 63; Chem. Abst., **73**, 34930 e, 1970
5. OVCHINIKOV,P.V., KARLASH, P.V., CHISTYAKOVA,G.A., REBROVA,V.V., Pr.Gos.Inst. Prikl.Kim., **62**, 1969, p.33; Chem.Abstr., **73**, 45026 m, 1970
6. BET,I.I., OVCHINIKOV,P.N., GUSEVA,L.G., GRACHEV, SCHERBAKOVA, S.S. și ERSHOVA,T.M., Pr.Gos.Inst.Prikl. Khim., **62**, 1969, p.78; Chem. Abstr., **73**, 45027 n, 1970
7. ZETKIN, I., PANCENKOV, G.M., ZAHAROV,E.V., KOLESNIKOV, I.M., KUPRIANOV, I. I. și DJAGATIPEIAN, R.V., Khim.Prom. nr.1, 1966, p.260
8. FRIEDRICH,M.E. (E. du Pont de Nemaurs et.Co) Brevet SUA 3005031, 17 oct.1961
9. GRASSELLI,J.G. și RITCHEY,R.W. "Atlas of spectral Date and Physical Constants for Organic Compounds", **2**, C.R.C. Press., Cleveland Ohio, 1975, p.507

Intrat în redacție : 27 II 1991

Brevet

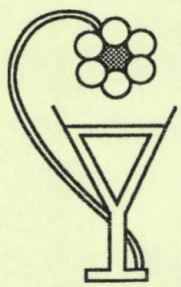
COMPOZIȚIE MEDICAMENTOASĂ CU EFECT ANALGEZIC, ANTIINFLAMATOR, ANTIREUMATIC, ANTIPIRETRIC ȘI ANTIAGREGANT PLACHETAR

Brevet RO nr. 107 089
Int. Cl.[5]: A 61 K 9/20

Această invenție se referă la o compoziție medicamentoasă cu efect analgezic, antiinflamator, antireumatic, antipiretric și antiagregant plachetar.

Compoziția, conform invenției, este constituită din 200 părți 2-(4-izobutilfenilpropionat) (Paduden), 250 părți *p*-hidroxiacetanilidă (Paracetamol), 30 părți 1, 3, 7-40 trimetilxantină (Cofeină), sau fosfat de 6-hidroxi-N-metil-4,5 epoximorfonen (Codeină fosfat) și 120 părți excipienți de comprimare uzuali, părțile fiind exprimate în greutate.

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ



S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

La început de An Nou S.C. - HOFIGAL-S.A., întreprindere specializată în cultivarea și prelucrarea plantelor în vederea utilizării lor în industriile alimentară, textilă, farmaceutică și cosmetică vă urează

LA MULȚI ANI !

și vă dorește sănătate, liniște, fericire, bucurie, dragoste și vă oferă produsele sale:

TINCTURĂ DE VALERIANĂ
EXTRACT ULEIOS DE CALENDULA
EXTRACT HIDROALCOOLIC DE URZICĂ
EXTRACT HIDROALCOOLIC DE MUȘEȚEL
EXTRACT HIDROALCOOLIC-GLICERINIC DE CASTAN
EXTRACT ULEIOS DE ROSTOPASCĂ
ULEI DE CĂTINĂ

toate culese din "farmacia Domnului"

Plante, principii active și medicamente naturale noi

Valeriana în tratamente fitoterapeutice

Principiile active conținute de valeriană, corespunzător literaturii de specialitate [1-10] permit utilizarea ei sub diferite formule fitoterapeutice, după cum urmează:

1. Nevroză cardiacă

a) infuzie, obținută din o linguriță de rădăcină mărunțită la o cană de apă, după care se strecoară. Se bea în cursul unei zile;

b) pulbere, din rădăcină. Se ia câte un vârf de cuțit de 3 ori pe zi;

c) tinctură, obținută din 20 g rădăcină bine mărunțită, peste care se toarnă 100 ml alcool de 70°. Se lasă timp de 8 zile la temperatura camerei, agitându-se zilnic, după care se filtrează. Se iau câte 15-20 picături de 3 ori pe zi;

b) băi cu extract din plantă, care se obține prin infuzie sau decocție din 3 g% rădăcină de valeriană mărunțită. 100 g extract se adaugă la o baie, apa având temperatura de circa 37°C în care stă 15-20 min. Se face câte o baie pe zi, timp de 20 zile.

Contribuie la reducerea palpitațiilor, generând un somn liniștitor.

2. Cardiopatie ischemică

a) macerat, obținut din 10 g rădăcină mărunțită peste care se toarnă o cană de apă rece. Se lasă peste noapte, după care, dimineața, se strecoară. Conținutul se bea după strecurare;

b) tinctură, obținută conf.pct. 1 c(nevroză cardiacă). Se iau câte 10 picături de 3 ori pe zi;

Prin acțiunea sedativă și antispastică,contribuie la reducerea cauzelor care duc la diminuara aportului de oxigen necesar mușchiului inimii.

3. Tulburări psihice

a) tinctură, obținută conf.pct. 1 c (nevroză cardiacă). Se iau câte 15 picături, de 3 ori pe zi.

Contribuie la reducerea efectelor traumelor psihologice și suprasolicitărilor manifestate sub diferite forme: astenie, fobii, obsesii, stări de agitație, dureri de cap etc.

4. Hipertiroidă

a) tinctură, obținută conf.pct. 1 c (nevroză cardiacă). Se iau câte 10 picături, de 3 ori pe zi.

Reduce stările de tremurături, accelerarea bătăilor pe minut a inimii, care depășesc 100, stările de nervozitate etc., cauzate de hiperfuncția glandei tiroide.

5. Migrenă

a)- tinctură, obținută conf.pct. 1 c (nevroză cardiacă). Se iau câte 10 picături de 3 ori pe zi.

Reduce consecințele (dureri de cap, oboseală, grețuri, vărsături etc.) la persoanele care au manifestări alergice, dificultăți în digestia alimentelor sau suferă de constipație cronică.

6. Astm bronșic

a) infuzie
b) pulbere } obținerea și utilizarea formulelor, conf.pct.1a,b,c (nevroză cardiacă)
c) tinctură

Ușurează respirația, contribuind la reducerea bronhospasmelor.

7. Colici abdominali

a) infuzie
b) pulbere } obținerea și utilizarea formulelor, conf.pct.1a,b,c (nevroză cardiacă)
c) tinctură

Reduc crizele dureroase cauzate de tulburări neurovegetative.

De asemenea, datorită principiilor active conținute, care îi conferă acțiuni ca: sedativ de bază al sistemului nervos central, al celui autonom al inimii și sedativ, valeriana intră în componența a o serie de ceaiuri.

În afara celor din rețeaua "Plafar"se recomandă și unele dintre ceaiurile care se pot prepara la nevoie.

1. Cardiosedative

Rp. - Rădăcină de valeriană mărunțită (Radix Valerianae), 5 g; Talpa gâștei (Herba Leonuri) 5 g; Flori de levănțică (Flores Lavandulae) 5 g; Chimen (Fructus Carvi) 5 g; Fructe de fenicul (Fructus Foeniculi) 5 g. Infuzie din o lingură de amestec, la o cană de apă. Se bea în proporții mici, de 3 ori pe zi câte o cană.

Rp. - Rădăcină de valeriană mărunțită 10 g; Frunze de roiniță (Folium Melissae) 10 g; Coada calului (Herba Equiseti) 15 g; Sunătoare (Herba Hyperici) 15 g. Infuzie din o lingură de amestec la o cană de apă. Se beau 1-2 căni pe zi în sorbituri.

2. Calmante ale stărilor de nervozitate

Rp. - Rădăcină de valeriană mărunțită 10 g; Frunze de roiniță 10 g; Conuri de hamei (Strobuli Lupuli) 10 g.- Infuzie din o lingură de amestec la o cană de apă clocotită, care se lasă 10 min. acoperită și se strecoară. Se beau 2-3 căni pe zi.

Rp. - Rădăcină de valeriană mărunțită 5 g; Flori de levănțică 5 g; Izmă(Folium Memthae) 5 g. Mușețel flori (Flores Chamomillae) 5g. Infuzie din o lingură de amestec la o cană de apă. Se beau 2-3 căni pe zi.

Rp. - Rădăcină de valeriană mărunțită 10 g. Frunze de roiniță 10 g; Izmă 10 g. Infuzie din o lingură de amestec la o cană de apă. Se beau 2-3 ceaiuri pe zi.

3. Anticolici hepato-biliari cu componentă neuro-vegetativă

Rp. - Rădăcină de valeriană mărunțită 20 g; Talpa gâștei 30 g; Izmă 15 g; Flori de levănțică 10 g; Coada șoricelului 10 g; Sunătoare 10 g; Frunze de fenicul 5 g. Infuzie din o lingură de amestec la o cană de apă. Se beau 1-2 căni pe zi, calde la nevoie.

4. Antiasmatic

Rp. - Rădăcină de valeriană mărunțită 10 g; Izmă 10 ; Coada șoricelului (Herba Millefoli) 30 g. Infuzie din o linguriță de amestec la o cană de apă care se lasă 10-15 min. și se filtrează. Se beau 3 căni pe zi.

5. Antisclerotic

Rp. - Rădăcină de valeriană mărunțită 20 g; Fructe de păducel (Fructus Crategi) 10 g; Frunze cu rămurele tinere de vâsc (Folium Viscicum stipites) 10 g; Mușețel 5 g; Frunze de rainiță 5 g; Flori de arnică (Flores Arnicae) 5 g. Infuzie din 2 linguriță de amestec de plante la 500 ml apă. Se beau porționat în 2 reprize pe zi.

Bibliografie

1. VALNET,J., "Tratamentul bolilor prin legume, fructe și cereale", Ed.Garamond, București, 1994
2. MOCANU,Ș., "Farmacia naturii", Ed.Militară, București, 1993
3. DUMITRU,E. și DUMITRU,R. -"Terapia naturistă", Ed.Științifică, București, 1993
4. CRĂCIUN, F., ALEXAN,M. și ALEXAN,C., "Ghidul plantelor medicinale uzuale", Ed.RECOOP, București, 1988
5. GEICULESCU,V., "Bioterapia", Ed.Științifică și Enciclopedică, București, 1986
6. BUJOR, O. și ALEXAN,M., "Plantele medicinale și aromatice de la A la Z", Ed. RECOOP, București, 1984
7. RADU,A. și ANDRONESCU,E., "Vademecum fitoterapeutic", Ed.Medicală, 1984
8. CONSTANTINESCU, C și HATIEGANU,M., E. "Plante medicinale ", Ed. Medicală, 1979
9. PEIULESCU,M. și POPESCU,H., "PLante medicinale în terapia modernă", Ed.Ceres, 1978
10. BEGNINI,R. - "Pianti medicinali, farmacologia e terapia " vol.II, Inverno de la Befa, Millano, 1964

LILIANA MANEA

ELENA POPA
DANIELA CHECHE
NICULINA DOBRE

Sinteza şi studiul structurii unor calcone derivate de la *o*-formil - *p* - α - cumilfenol

C.Z.: 547. 562. 4

The paper describes the synthesis of some new chalcones obtained by the alkaline condensation of the o-formyl p-α-cumylphenol with some arylmethylketones, as well as the study of their structure.

The stereo - selective caracter of the condensation was proved, the chalcones obtained having a s-cis-Z structure.

This was shown by the fact that the reaction of chalcones with phenylhydrazine does not produce the corresponding substitued Δ^2-pyrazolines, but stops at the phenylhydrazone phase.

Una dintre metodele generale de obţinere a cetonelor vinilaromatice (calcone) este reacţia Claisen - Schmidt de condensare directă a aldehidelor aromatice cu alchilarilcetone - α - metilenice [1-3]:

$$Ar - CHO + CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - Ar' \xrightarrow{-H_2O} Ar - CH = CH - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - Ar'$$

în care Ar şi Ar' sunt cicluri aromatice sau heteroaromatice, substituite sau nesubstituite.

Condensările au loc în cataliză bazică sau acidă, randamentele fiind influenţate de parametri ca: temperatură, timp de contact, natura catalizatorului, raportul molar al reactanţilor.

Spre deosebire de alte aldehide aromatice, hidroxialdehidele aromatice (ca aldehida salicilică şi derivaţii săi substituiţi) sunt mai puţin reactive, randamentele reacţiei de crotonizare fiind mai scăzute, iar produşii de reacţie - greu de separat [4,5].

Se recomandă în general ca asemenea condensări să se conducă în cataliză bazică, randamentele (deşi nu foarte mari) rămânând totuşi mai ridicate decât în cataliză acidă [4,6,7].

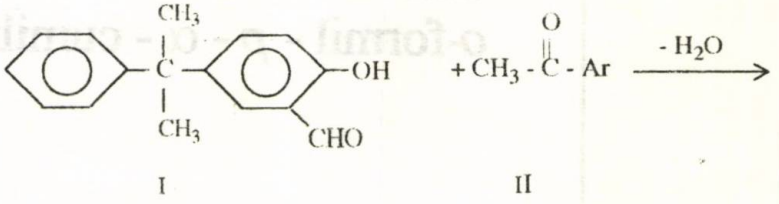
În cazul unei substituţii avansate a hidroxialdehidelor aromatice, randamentele în cataliză bazică se menţin în jur de 50%, pe când în cataliză acidă se obţin adesea amestecuri de uleiuri şi răşini greu de separat.

În cazul prezenţei unui număr mai mare de grupări hidroxilice în nucleul aldehidei aromatice, nici unul dintre procedeele de crotonizare nu este pe deplin satisfăcător.

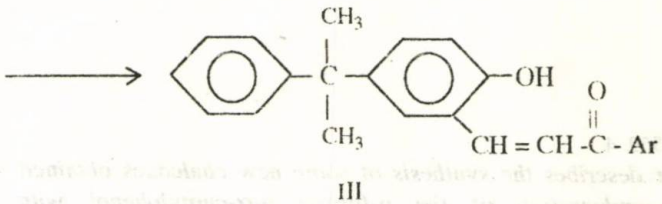
Plecând de la aceste considerente generale şi continuând studiile iniţiate anterior [3,8], în acest articol s-a propus sinteza şi investigarea structurii unor calcone de formă (III), obţinute prin reacţia de

Conf.dr.chim.ELENA POPA, chim. DANIELA CHECHE , chim.NICULINA DOBRE, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie

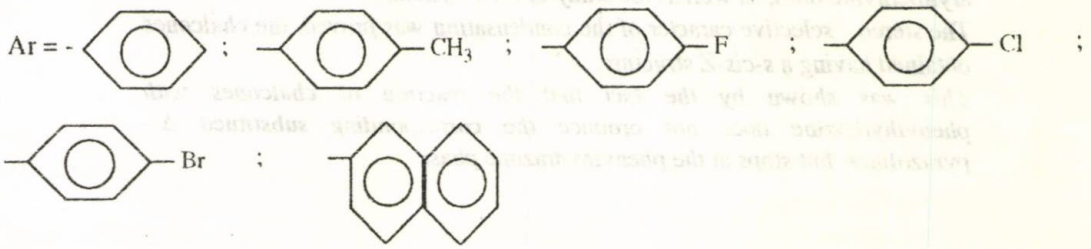
crotonizare bazică a *o*-formil-*p*-α-cumilfenolului (I) cu o serie de arilmetilcetone substituite, de forma (II):



I II



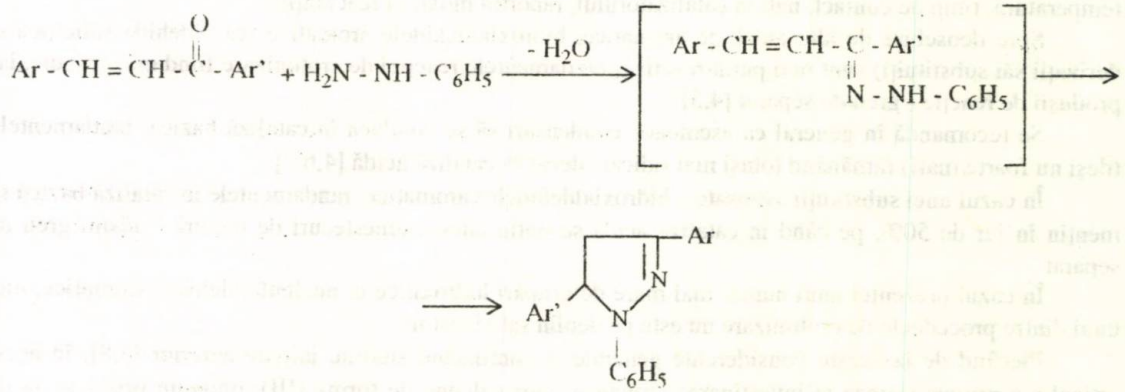
III



Condensarea *o*-formil-*p*-α-cumilfenolului cu arilmetilcetonele (II) a fost efectuată în prezență de NaOH (soluție apoasă 5N), la 20-25°C și un timp de contact de 20-30 h.

Pentru caracterizarea și investigarea structurii calconelor (III) s-au folosit metode fizice (cromatografie, spectre IR și UV). Datele obținute în urma acestor determinări au fost completate și confirmate de reacția calconelor (III) cu fenilhidrazina, ceea ce permite a se trage concluzii asupra conformației și configurației acestor arilvinilcetone.

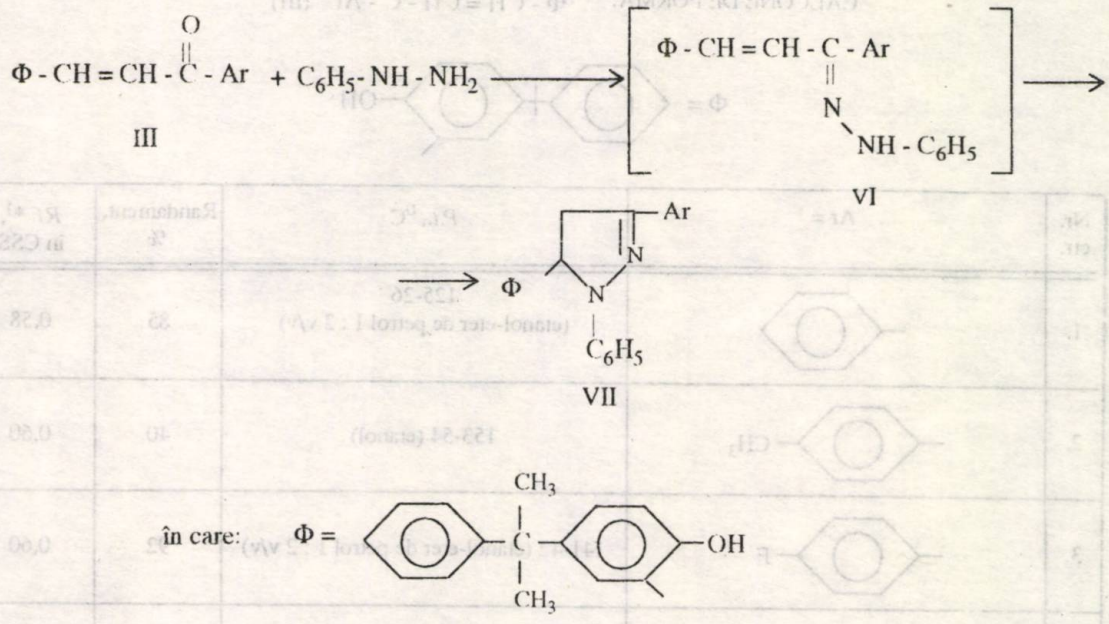
În urma reacției cu fenilhidrazina și fenilhidrazinele substituite, arilvinilcetonele duc în majoritatea covârșitoare a cazurilor la formarea directă a 1,3,5-triaril-Δ^2-pirazolinelor corespunzătoare, fără a se putea separa arilhidrazonelor intermediare:



Aceste condensări au loc fie în cataliză acidă (acid acetic), fie în solvenți (alcooli inferiori) în absența sau prezența unor catalizatori, de preferință acizi [9-16].

Faptul că reacția calconelor de forma III cu fenilhidrazina se oprește întodeauna la fenilhidrazonele VI, care nu se mai pot cicliza la 1,3,5-triaril-Δ^2-pirazolinele de forma VII, permite să se tragă concluzii

asupra configurației fenilhidrazonelor (VI) și, implicit, a calconelor (III).



Formarea aproape exclusivă a fenilhidrazonelor (VI) a fost pusă în evidență cu ajutorul metodelor spectrale (IR, UV) ca și a altor proprietăți ale acestor compuși.

Partea experimentală

Condensarea crotonică a *o*-formil-*p*-α-cumilfenolului cu arilmetilcetone s-a efectuat în cataliză bazică, după procedeul general [7,17, 18].

Fenilhidrazonele derivate de la calconele astfel obținte au fost sintetizate prin metoda reacției cetonelor cu fenilhidrazină în cataliza acidă [7,10, 11,13, 14, 19].

Sinteza calconelor de forma III

Într-un balon cu trei gâturi, prevăzut cu agitator mecanic, termometru introdus în masa de reacție și pâlnie de picurare, se introduc 2.10^{-3} moli *o*-formil-*p*-α-cumilfenol, 2.10^{-3} moli arilmetilcetonă și 6 - 12 ml etanol absolut.

Se agită amestecul la 20 - 25°C până la omogenizare, după care se picură în acest amestec, sub agitare energetică, o soluție apoasă de NaOH 5N(în exces molar de 10%).

Amestecul de reacție se agită 5 h la 20-25°C, după care se lasă în repaos, la temperatura camerei, timp de 20-30 h.

Se diluaeză cu 100 - 300 ml apă rece și se acidulează cu acid acetic până la *p*H=1-3. Se răcește și se filtrează cristalele la presiune redusă, după care se spală pe pâlnie cu apă, până la îndepărtarea resturilor de acid.

Produsul brut de reacție, conținând calcone în amestec cu *o*-formil-*p*-α-cumilfenol nereacționat, se fierbe cu un amestec de eter etilic - eter de petrol 1:1 (v/v); se filtrează aldehida nereacționată, iar filtratul se evaporă la sec, într-un curent de aer.

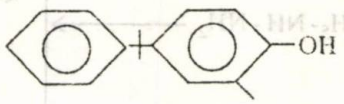
Rezidu ul se recristalizează din eter de petrol sau etanol, până la p.t. constant (tabelul 1).

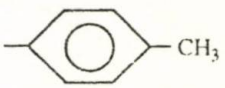
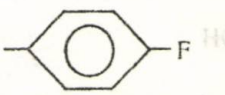
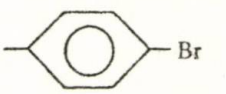
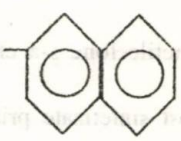
Toate calconele prezintă în lumină UV fluorescență galbenă.

Înregistrarea spectrelor IR s-a făcut cu un spectrofotometru Zeiss UR-20, în fază solidă (KBr).

Tabelul 1

CALCONE DE FORMA: $\Phi - CH = CH - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - Ar$ (III)

$\Phi =$ 

Nr. ctr.	Ar =	*P.t.*, ^0C	Randament, %	*Rf.* *), în CSS
1.		125-26 (etanol-eter de petrol 1 : 2 v/v)	85	0,58
2.		153-54 (etanol)	40	0,60
3.		141-42 (etanol-eter de petrol 1 : 2 v/v)	92	0,60
4.		144-45 (etanol)	93	0,60
5.		133-34 (etanol)	60	0,62
6.		137-38 (etanol-eter de petrol 1 : 2 v/v)	49	0,58

*) Verificarea purității calconelor (III) s-a făcut utilizând ca fază staționară Silicagel G Merck și ca eluent un amestec de benzen - acetonă 10 : 2 (v/v). Developarea se poate face: în vapori de iod; prin pulverizare cu o soluție de 2,4-dinitrofenilhidrazină într-un amestec de H_2SO_4 concentrat și H_3PO_4 concentrat: prin iradiere cu o lampă UV (λ=360 nm).

Sinteza fenilhidrazonelor de forma VI

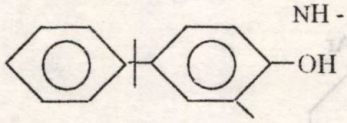
Într-un balon cu două gâturi, prevăzut cu agitator mecanic și refrigerent de reflux, se introduc 2.10^{-3} moli calconă (III) dizolvată într-o cantitate minimă de acid acetic glacial. La acestă soluție se adaugă rapid, sub agitare energică, 2.10^{-3} moli fenilhidrazină. Amestecul se refluxează sub agitare, timp de 45 min. După terminarea reacției amestecul cald se toarnă într-un volum dublu de apă și se răcește puternic. Produsul brut de reacție se filtrează la trompă și se spală cu apă, până la dispariția mirosului de acid acetic.

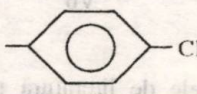
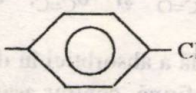
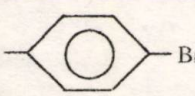
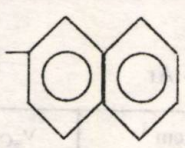
Fenilhidrazonele brute, de culoare galbenă, se recristalizează din etanol sau amestec de etanol - eter de petrol (tabelul 2). Verificarea purității se face prin CSS, folosind același sistem ca și în cazul calconelor (III). Revelarea se face în lumină UV, la 360 nm.

Spectrele IR ale fenilhidrazonelor (VI) au fost înregistrate în fază solidă (KBr) cu un spectrofotometru Zeiss UR-20, iar spectrele electronice - în soluții metanolice 10^{-4} M, cu un spectrofotometru UV - VIS Specord.

Tabelul 2

FENILHIDRAZONE DE FORMA: $\Phi - CH = CH - C(=N-NH-C_6H_5) - Ar$ (VI)

$\Phi =$ 

Nr. ctr.	Ar =	P.t., ^0C	Randament, %	*Rf.*, în CSS	Absorbții caracteristice în IR: $\nu_{C=N-N}$, cm^{-1}
1.		150-52 (etanol)	64	0,64	3320
2.		147-49 (etanol)	59	0,63	3380
3.		122-23 (etanol)	98	0,62	3350
4.		123-24 (etanol)	98	0,64	3370
5.		118-20 (etanol)	97	0,63	3280
6.		127-28 (etanol-eter de petrol 1 : 2 v/v)	90	0,66	3320

Interpretarea rezultatelor

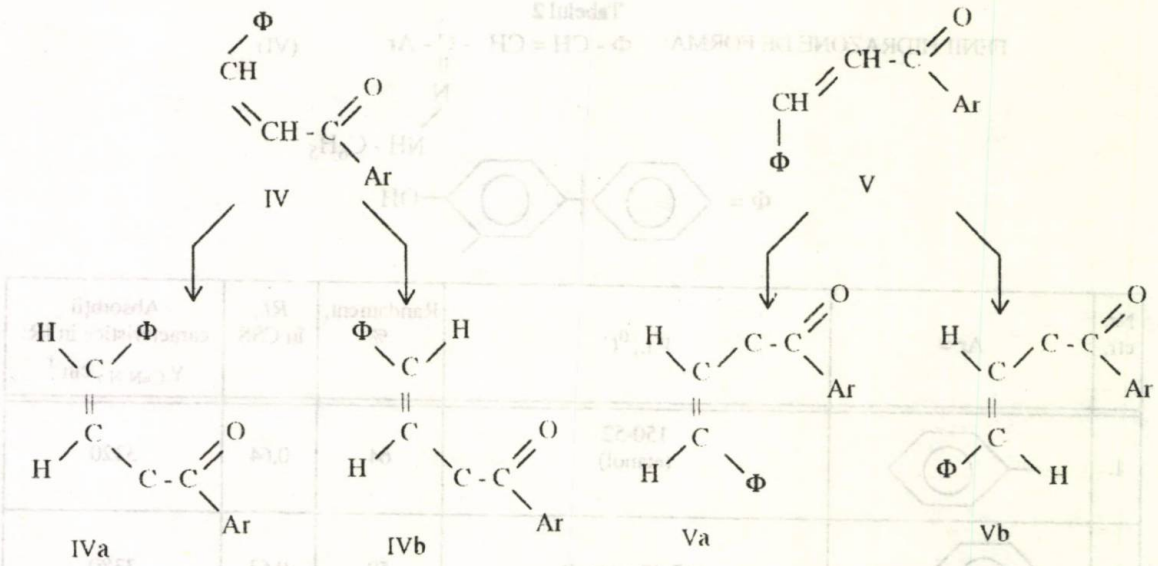
Calconele de forma (III) au fost obținute cu randamente variind între 40 și 93%, în funcție de natura arilmetilcetonelor de la care provin. Din tabelul 1 se observă că prezența în nucleul aromatic al cetonei a unor substituenți cu efect +I duce la scăderea drastică a randamentului, în timp ce substituenții cu efect predominant - I (halogeni) determină o creștere considerabilă a sa.

O scădere semnificativă a randamentului se observă la β-acetilnaftalină, cu caracter aromatic mai slab.

Structura (conformația și configurația) calconelor se poate pune în evidență cu ajutorul spectrelor de absorbție IR și electronice.

Calconele de forma (III) pot prezenta diastereoizomeri de conformație *s*-cis (IV) și *s*-trans (V), fiecare dintre aceștia având la rândul său câte doi diastereoizomeri de configurație: *s*-cis Z (IV a), *s*-cis E (IV b) și *s*-trans Z (V a) și *s*-trans E (V b):

În ceea ce privește diastereoizomeria de configurație, datele de literatură privitoare la calconele obținute prin metoda Claisen - Schmidt, ca și unele investigații anterioare [3], indică faptul că acești compuși prezintă conformația de tip *s-cis*, favorizată steric și energetic. În spectrele de absorbție IR, în fază solidă, acest conformer se caracterizează în general prin maximele de la 1650 - 1670 cm^{-1} (pentru vibrațiile de valență $\upsilon_{C=O}$) și de la 1600 - 1610 cm^{-1} (mai intens), corespunzător vibrațiilor de valență $\upsilon_{C=C}$) astfel că $\Delta\upsilon \geq 40\ cm^{-1}$.



Privitor la diastereoizomeria de configurație a arilvinilcetonelor, datele de literatură pledează pentru predominanța configurației *s-cis* E, evidențiată în spectrele IR prin maximele caracteristice vibrațiilor de deformare în afara planului ($\gamma_{=C-H}$) din domeniul 900 - 1050 cm^{-1}.

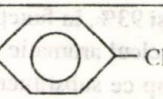
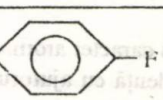
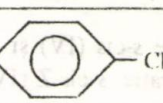
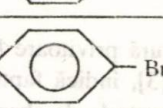
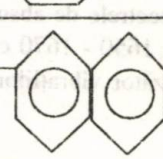
Examinând absorbțiile din spectrele IR ale calconelor III din tabelul 3, se pot observa următoarele:

- existența maximelor de absorbție caracteristice vibrațiilor $\upsilon_{C=O}$ și $\upsilon_{C=C}$, ceea ce atestă conformația *s-cis* (IV) a tuturor compușilor studiați:

- în ceea ce privește configurația calconelor III, se observă fie lipsa totală a absorbției în domeniul 980-1020 cm^{-1}, fie prezența unor benzi de intensitate foarte redusă, ceea ce infirmă, contrar așteptărilor, predominanța izomerilor *s-cis* E (IV b)

Tabelul 3

ABSORBȚII CARACTERISTICE ÎN SPECTRELE IR
ALE CALCONELOR DE FORMA : $\Phi - CH = CH - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - Ar$

Nr. ctr.	Ar =	$\nu_{C=O}$, cm^{-1}	$\nu_{C=C}$, cm^{-1}	$\Delta\nu$, cm^{-1}	$\nu_{=C-H}$, cm^{-1}
1.		1655 (f.i.)	1590 (i)	65	-
2.		1630 (i)	1590 (i)	40	980
3.		1635 (i)	1585 (f.i.)	50	1000 (s)
4.		1655 (f.i.)	1590 (i)	65	990 (s) 1010 (m)
5.		1650 (i)	1580 (i)	70	1020 (m)
6.		1658 (f.i.)	1590 (i)	68	-

Acest fapt este destul de suprinzător , având în vedere că, aproape fără excepție, calconele obținute prin crotonizare directă au configurația net predominantă *s*-cis E.

Absența acestei configurații (sau prezența sa într-o proporție nesemnificativă) permite să postulăm în cazul calconelor, care fac obiectul prezentului studiu, existența preferențială a acestora sub forma izomerului *s*-cis Z.

Spectrele IR nu permit să se pună în evidență în mod net acest diastereoizomer, deoarece în domeniul vibrațiilor sale caracteristice pentru $\gamma_{=CH}$ (675 - 730 cm^{-1}) au loc suprapuneri cu vibrațiile legăturilor din nucleele aromatice.

Pentru clarificarea problemei configurației calconelor sintetizate, s-a studiat reacția acestora cu fenilhidrazina.

O metodă generală de obținere a Δ^2-pirazolinelor substituite, aceea de condensare a calconelor cu fenilhidrazina în mediu acid, aplicată la arilvinilcetonele de forma III, a dus la un rezultat surprinzător, reacția oprindu-se în faza de fenilhidrazone (VI), chiar la o concentrație masivă de acid acetic și la un timp de contact de până la o săptămână. Acest lucru a fost pus în evidență prin comportarea diferită a fenilhidrazonelor (VI) față de 1,3,5-triaril-Δ^2- pirazolinele ipotetice (VII).

Într-adevăr, s-a arătat în literatură că 1,3,5-triaril (heteril)-pirazolinele au proprietăți luminiscente, iar sistemul heterociclic se evidențiază prin reacția specifică de culoare cu reactivul Knorr ($NaNO_2$ în H_2SO_4 concentrat), când se obțin diferite nuanțe de albastru.

O altă caracteristică a 1,3,5-triaril-Δ^2-pirazolinelor este prezența în spectrele electronice a două maxime caracteristice de absorbție:

- la 240 nm (sensibil la substituția în poziția 3 a ciclului pirazolinic);
- la 340 - 350 nm (corespunzând prezenței nucleului aromatic din poziția 3 a aceluiași ciclu).

Studiind comportarea produșilor de condensare ai arilvinilcetonelor de forma III cu fenilhidrazina în acid acetic, s-a constatat, contrar așteptărilor, că reacția se oprește la fenilhidrazonele VI, a căror structură a fost evidențiată pe cale fizică (spectre IR, UV) și chimică (reacție Knorr negativă).

Astfel, produșii de condensare ai calconelor (III) cu fenilhidrazina prezintă, în general, următoarele caracteristici:

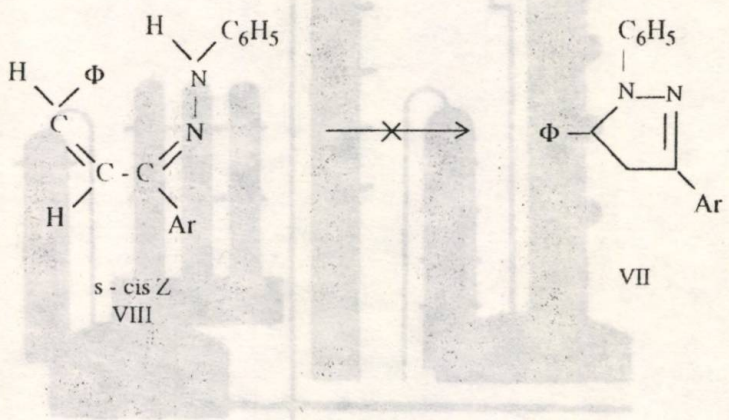
a) produșii de reacție nu prezintă luminescență;

b)cu reactivul Knorr nu dau colorații albastre;

c) în spectrele de absorbție electronice lipsește banda intensă de la 340 - 350 nm, caracteristică 1,3,5-triaril-Δ^2-pirazolinelor;

d) în spectrele de absorbție IR (în fază solidă, în care structurile sunt "înghețate") prezintă un maxim de absorbție la 3280 - 3380 cm^{-1}, caracteristic vibrațiilor grupei $-CH=N-N<$ din sistemul aciclic al fenilhidrazonelor (tabelul 2).

Deci, imposibilitatea obținerii de Δ^2-pirazoline substituite din reacția dintre calconele de forma III și fenilhidrazină, ca și comportarea în spectrele IR și UV a acestor calcone, pot fi puse pe seama configurației predominante de tip *s*-cis Z (IV b) a arilvinilcetonelor respective. Fenilhidrazonele derivate de la această configurație, fiind ele însele izomeri de forma *s*-cis Z (VIII), nu pot fi ciclizate :



s - cis Z
VIII

VII

Concluzii

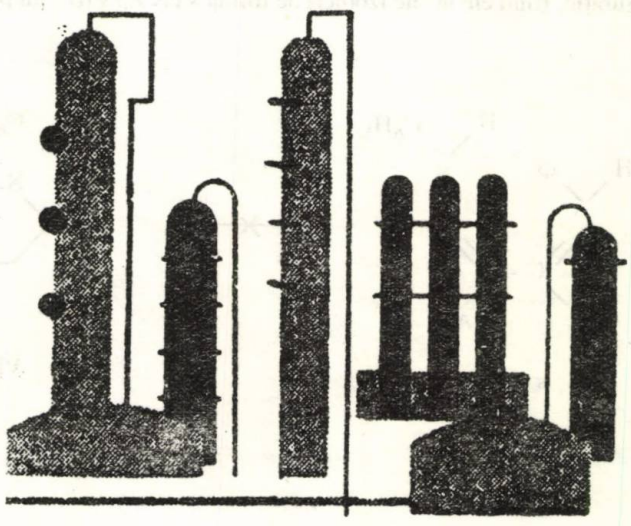
În lucrare s-au prezentat sinteza și evidențierea structurii unor noi calcone, obținute prin condensarea alcalină a *o*-formil-*p*-α-cumilfenolului cu unele arilmetilcetone.

Studiul spectrelor IR și electronice ale calconelor sintetizate, ca și faptul că prin reacția acestora cu fenilhidrazina nu se obțin 1,3,5-triaril-Δ^2-pirazoline, această reacție oprindu-se la stadiul de fenilhidrazone, permit să se tragă concluzia că reacția de crotonizare este diastereoselectivă, noile, aril-vinilcetone având o structură *s*-cis Z.

Bibliografie

1. CLAISEN,L., Ber., **20**, 1887, p.655
2. *** "Organic Reactions", John Wiley and Sons, **16**, 1968
3. POPA, E., MAIOR,O.și GUȚĂ,E., Rev.Chim.(București), **38**, 1987, p.475
4. MIGUEL, J.F., Bull. Soc. Chim. France, 1961, p.1369
5. BABLICH,J.H. și KOSTANECKI,S.U., Ber., **29**, 1896, p.233
6. DAVEY,W. și TAVEY,D.J., J.Chem. Soc., 1958, p.1230
7. *** Organicum, Ed.Științifică și Enciclopedică, București, 1982
8. ALBU,C.D. și POPA,E., Rev.Chim.(București), **30**, 1979, p.846
9. KNORR,L., Ber., **21**, 1888, p.1210
10. KAUFMAN,F.B. și ENGLER, E.M., J.Amer. Chem. Soc., **101**, 1979, p.547
11. SANDLER,S.R. și TSON,K.C., J.Chem.Phys, **39**, nr.4, 1963, p.1062
12. TSUCKERMAN,S.V., SUROV, YU.N. și LAVELSUM, V.F., Zhur. Obsch. Khim., **38**, 1968, p.524
13. TSUCKERMAN,S.V., NICKITCHENKO,V.M., BULAI, A.I. și LAVRUSHIN, V.F., Khim. Geterosikl. Soedin., **1**, 1969, p.114
14. ORLOV,V.D., AZIZ,M.A., SAFIRAN,A.T. si ASOKA,P.K., Khim. Geterosikl.Soedin., **7**, 1984, p.965
15. LAVRUSHIN,V.F., TSUKERMAN,S.V., BURYAKOVSKAYA,E.T. și VINETSKAYA, I,M., Prom. Khim. Reaktivov, **8**, 1967, p.77
16. PEREYASLOVA,D.G., BODNARENKO,V.E. și KRASOVITSKI, B.M., Khim. Geterosikl. Soedin., **1**, 1969, p.114
17. BEETS,M.G.J. și VAN ESSEN,H., Rec. Trav. Chim., **77**, 1958, p.1138
18. BĂRBULESCU,N., MAIOR,O. și GIOABĂ,A., Rev.Chim. (București), **15**, 1964, p.330
19. POPA,E. și MAIOR, O., Rev. Chim. (București), **38**, 1987, p.771

Intrat în redacție : 7 VII 1992



ILEANA VASILESCU
GHEORGHE SZEKELY
ANDRA SECREŢEANU
AUREL IHOŞ

Management tehnologic prin operarea evolutivă a unei instalaţii continue de sulfonare-sulfatare cu SO_3 a alchilaţilor

C.Z.: 661. 185

The possibility to improve the functioning of industrial sulphonation - sulphatation plants, by evolutive operation of the parameters is presented.

Problema care se pune este îmbunătăţirea funcţionării unei instalaţii industriale cu uzură morală şi fizică avansată, în condiţii puternic perturbatoare, fără întreruperea producţiei şi fără a risca ieşirea din prescripţiile de calitate impuse.

Soluţia căutată se referă nu numai la atingerea unor performanţe superioare, ci şi la stabilirea unui algoritm de îmbunătăţire permanentă a acestora.

Tehnologia obţinerii componentelor alchilice sulfonate - în cazul liniaralchilbenzenului -, sau sulfatate - în cazul alcoolilor graşi sau al celor etoxilaţi - prin atacul cu SO_3 diluat cu aer este bine studiată prin efortul conjugat al unor colective de specialişti în tehnologia detergenţilor.

În condiţiile de uzură actuală, optimul de funcţionare a migrat în câmpul variabilelor şi, în consecinţă, problema iese din domeniul strict tehnologic şi trece în cel al controlului de proces cu scopul plasării dinamice în optimul local.

În procesul de decizie implicat de conducerea instalaţiei pot exista două abordări [1-4]:

- descriptivă, care *CONSTATĂ* realitatea;
- normativă, care *PROPUNE* cum ar trebui să fie aceasta.

Cercetarea de faţă pleacă de la o abordare descriptivă, stabileşte, faţă de realitatea constatată, norma pe care o actualizează în permanenţă pe măsura achiziţionării de noi informaţii, o împrospătează pe principiul mediei alunecătoare.

Ca sistem de control instalaţia poate fi considerată de tip Markov, care, în afara perioadelor de regim tranzitoriu, are o comportare stabilă cu perturbaţii ce se pot modifica dirijat şi la care stările naturii, în sensul logicii decizionale, depind de stările anterioare.

Principiul metodei

Productivitatea instalaţiei nu este o mărime măsurabilă direct în condiţiile date, ci ea se calculează în urma analizării produsului şi a evidenţierii stricte a perioadelor de funcţionare (dat fiind faptul că produsul rezultat este substanţa activă din detergent, care este aditivată cu alte ingrediente şi condiţionată ulterior, şi evacuarea se realizează continuu).

Se pune problema măririi productivităţii prin mărirea randamentului global de reacţie.

În sens cibernetic mărimea de răspuns a sistemului, variabila dependentă, este deci randamentul global de reacţie. Din analiza procesului se constată că o mare parte din variabilele independente, care îl determină, nu sunt decizionale (exemplu: uzura instalaţiei, umiditatea atmosferică, suprafaţa de transfer termic a schimbătoarelor de căldură etc.) şi în bună măsură nici chiar cuantificabile (exemplu: experienţa operatorului). Singurele variabile decizionale sunt debitele de alimentare, dar aici funcţionează restricţii de

Ing.ILEANA VASILESCU, Institutul de Cercetări Chimice Bucureşti,.
Ing.GHEORGHE SZEKELY, ing AUREL IHOŞ, Institutul de Cercetări Chimice Timişoara
Ing. ANDRA SECREŢEANU, Institutul de Cercetări Chimice, Ploieşti

ordin constructiv, legate de posibilitățile utilajului (exemplu: suflanta de aer tehnologic).

Este posibilă explicarea unui model matematic optimizabil în care să se pună în evidență corelațiile I/E.

Mult mai avantajoasă pare să fie considerarea implicită a *EFECTULUI*, pe care variabilele necuantificabile îl au, prin aflarea setului de parametri *MOMENTAN PREFERABIL ȘI POSIBIL DE ATINS*.

Altfel spus, considerând, în accepțiunea din logica decizională, efectul variabilelor independente nedecizionale drept "stări ale naturii" se pune problema că, pentru variații mici ale variabilelor decizionale să se atingă optimul global al sistemului numai prin varierea controlată a variabilelor decizionale.

Este aceasta posibil?

În literatura pentru automatizări industriale [5] este bine cunoscut domeniul optimizatorilor statici ca și al celor dinamici. Există, de asemenea, referiri la sisteme hibride de optimizare statică cu exploatare continuă, în care se arată ca posibilă îmbunătățirea performanțelor unui sistem prin varierea semnalului de explorare cu o viteză constantă, până ce derivata indicelui de performanță devine negativă (performanța începe să scadă) și mai mică decât o mărime prestabilită; direcția de variație a semnalului de explorare este atunci inversată și operația se repetă continuu. Se poate demonstra cu dispozitiv de simulare că, deși sistemul are o dinamică a sa (răspunsul la semnalul de explorare nu este funcție biunivocă de valoarea acestuia) pentru incremente suficient de mici optimul local nu poate fi ratat. Concluzia [5] este favorabilă:

- dacă performanța este o funcție de ordinul I de semnalul de explorare, optimul se atinge cu probabilitate de 98%;

- dacă performanța este o funcție de ordinul II sau mai complicată de semnalul de explorare, optimul se atinge cu o probabilitate de 95%.

Se utilizează operarea evolutivă a instalației date ca pe un optimizator hibrid.

Strategia adoptată este următoarea:

1) evidențierea detailată a intrărilor/ieșirilor din fiecare modul al sistemului (instalației industriale), altfel spus, stabilirea unui instrument de lucru care precizează fluxul de informații;

2) analiza acestuia cu determinarea parametrilor decizionali, stabilirea celor mai performante valori ale acestora;

3) îmbunătățirea performanțelor prin explorarea câmpului de variabile în jurul acestor valori prin operare evolutivă (EVOP).

Stabilirea instrumentului de lucru

S-a analizat funcționarea instalației de sulfonare prin înregistrarea zilnică cu o frecvență variind între 1/8h, până la 1/1h a următorilor parametri:

- debitele reactanților (sulf, aer, alchilbenzen, soluție NaOH, apă, soluție de hipoclorit);
- temperaturile (pe traseul SO_3 la sulfonatoare, la neutralizator);
- tip de componentă alchilbenzenică (compoziția, masa moleculară medie);
- rezultatele analizelor de determinare a :
  - substanței active în produsul diluat %;
  - nesulfonat (inclusiv nesulfonabil), %;
  - sulfat de sodiu în produsul diluat, %;
  - substanța activă în produsul acid, %
  - indicele de activitate în produsul acid mg KOH/g;
  - *p*H-ul soluției neutre;
- durata de oprire, h:
- cauza opririi poate fi :
- RMA - restricții materiale (lipsa materiei prime);
- RCO - restricții constructive (defecțiuni la utilaje);
- REN - restricții energie, utilități;
- durata de intrare în regim, h.

Datele prezentate au fost achiziționate și gestionate cu ajutorul DBASE 2.3. exploatat sub CPM pe un microcalculator M 118.

După medierea valorilor zilnice ale parametrilor se realizează cel de al doilea segment de prelucrare a datelor în FORTRAN pentru stabilirea intrărilor și ieșirilor din subsistemele instalatiei, astfel încât să se reconstituie fluxul de materiale pe baza debitelor de reactanți și a valorilor obținute la analizele de produs.

Baza de calcul o constituie ecuațiile de bilanț pe faze (tabelul 1).

Tabelul 1

ECUAȚIILE BILANȚULUI DE MASĂ

Nr. ctr.	Reacția chimică	Reprezentare convențională	Conv.	Explicarea compoziției
1.	$S + O_2 \rightarrow SO_2$	$A + B \rightarrow C$	X_1	$A=AO(1-X_1)$ $B=BO-AOX_1MB^*/MA$ $C=AOX_1MC/MA$
2.	$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow SO_3$	$C + 1/2\ B \rightarrow D$	X_2	$A=AO(1-X_1)$ $B=BO-AOX_1MB/MA(1+X_2/2)$ $C=AOX_1MC/MA(1-X_2)$ $D=AOX_1X_2MD/MA$
3.	$SO_3 + LABH \rightarrow LABSH$	$D + E \rightarrow F$	X_3	$D=AOX_1X_2MD/MA(1-X_3)$ $E=EO-AOX_1X_2X_3ME/MA$ $F=AOX_1X_2X_3MF/MA$
4.	$LABSH + NaOH \rightarrow LABSNa + H_2O$ $SO_3 + 1/2\ H_2O \rightarrow H_2SO_4$ $H_2SO_4 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$	$F + G \rightarrow J + H$ $D + H \rightarrow I$ $I + G \rightarrow K + 2H$	X_4 1 1	$E=EO-AOX_1X_2X_3ME/MA$ $F=AOX_1X_2X_3MF/MA(1-X_4)$ $G=GO-AOX_1X_2MG/MA[X_3X_4+2(1-X_3)]$ $H=HOX_1X_2MH/MA(X_3X_4+1)$ $J=AOX_1X_2X_3X_4MJ/MA$ $K=AOX_1X_2MK/MA(1-X_3)$

* = mase moleculare

Tabelul 2

ECUAȚIILE DE RĂSPUNS

Cod ecuație	Componenta dozată	UM	Explicitare
(1)	substanța activă	%	(J+F)*100/TOT4
(2)	nesulfatat + nesulfonabil	%	(E+TIE)*100/TOT4
(3)	sulfat de sodiu	%	K*100/TOT4
(4)	substanța activă în produs acid	%	F*100/TOT3

indice de aciditate mg KOH 56110 * (F/MF + 2I/MI)/ TOT3 în produs acid /g.

unde: TOT3 = întreaga cantitate care iese din sulfonatoare în interval de o oră, kg

TOT4 = întreaga cantitate care iese din neutralizator în interval de o oră, kg

Se menționează ipotezele simplificatoare:

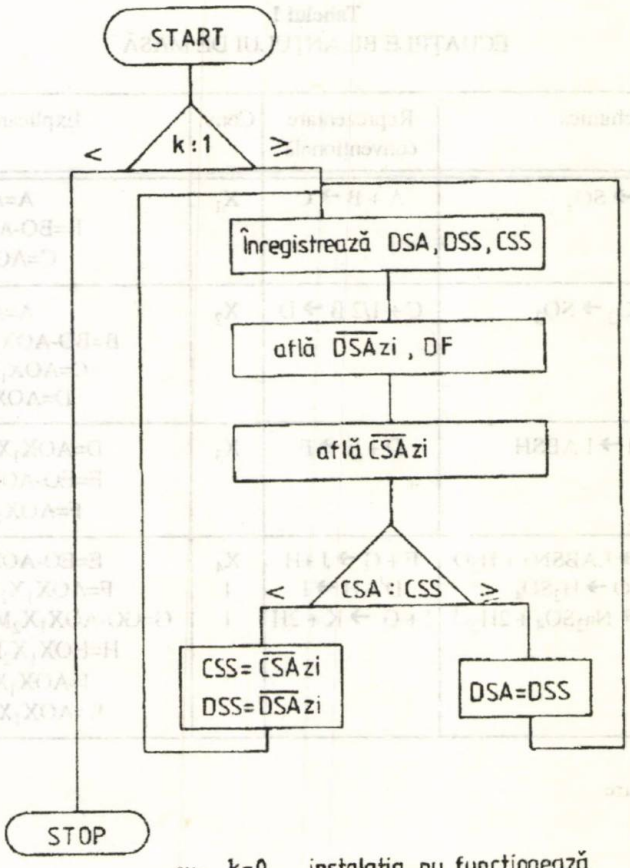
- nu mai există SO_3 ca atare în produsul final diluat ($pH>7$);
- nu mai există H_2SO_4 liber în produsul final diluat ($pH>7$).

Ecuațiile de răspuns, care rezultă din explicitarea rezultatului dozărilor chimice, sunt cele evidențiate în tabelul 2.

Această prelucrare permite aflarea unor conversii medii pentru un anumit tip de alchilbenzen și, de asemenea, a unor consumuri specifice medii. În cazul în care acestea sunt mai mari decât cele medii anterioare se modifică debitele de alimentare, așa cum se vede din figura 1.

În cazul în care, consumurile specifice atinse pe incrementul dat sunt mai mici decât cele standard, noua normă devine media alunecătoare a noilor consumuri, iar valorile de debit devin cele standard.

Din corelarea cu duratele de funcționare, precum și cu debitele de alimentare reale, se calculează productivitatea instalației în kg substanță activă produsă într-o oră.



cu: k=0 instalatia nu funcţionează
k=1 instalaţia funcţionează
DS* debite de alimentare
CS* consumuri specifice
DF durata de funcţionare cu DSA
**A actual
**S standard / de referinţă

Fig.1 - Algoritmul de prelucrare a datelor

Regimul de funcţionare constatat

Analiza tehnologică a funcţionării instalaţiei a pus în evidenţă condiţiile severe de desfăşurare a procesului. Considerând importantă compoziţia agentului de sulfonare, respectiv obţinerea sa, s-au efectuat analize asupra catalizatorului de V_2O_5 (furnizor C.Ch.Craiova) atât în stare proaspătă, cât şi după o perioadă de 3 luni de funcţionare.

Tabelul 3

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A CATALIZATORILOR

Nr.	Determinarea	V_2O_5	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	H_2O	Pierderi calcinare P.C.%	
	Proba	%	%	%	%	%	%	%	%	600^0C	900^0C
1.	Catalizator import Monsanto (proaspăt)	6,80	67,53	0,49	1,85	0,20	-	10,49	-	-	-
2.	Catalizator Craiova (proaspăt)	6,00	61,34	0,93	1,60	0,49	0,21	2,50	1,32	1,16	7,22
3.	Catalizator Craiova (uzat)	4,99	51,09	0,98	1,58	0,34	0,23	2,48	4,66	13,23	20,34

Tabelul 4

CARACTERISTICI TEXTURALE ALE CATALIZATORILOR

Nr. ctr.	Determinarea / Proba	Suprafața specifică m^2/g	Volum pori (100-300Å) cm^3/g	Raza medie de pori Å	Distribuție micropori, %					Volum pori (300-75000 Å) cm^3/g	Distribuție macropori. %					Volum total cm^3/g
					0-10 Å	10-15 Å	15-25 Å	25-50 Å	50-300 Å		5-100 Å	100-300 Å	300-1000 Å	1000-10000 Å	10000-75000 Å	
1.	Catalizator import (proaspăt)	5,157	0,1808	70,1	1,22	5,83	5,24	11,5	76,18	0,81	1,35	0,88	22,65	65,12	10,00	0,824
2.	Catalizator Craiova (proaspăt)	4,728	0,020	86,14	16,33	8,14	4,32	8,87	62,33	0,44	3,11	1,23	13,88	76,0	5,78	0,464
3.	Catalizator Craiova (uzat)	1	0,004	-	0,0	0,0	0,0	47,59	52,4	0,32	1,07	0,27	8,97	38,85	50,84	0,327

Datele referitoare la compoziția chimică, proprietăți fizico-texturale, precum și la activitatea catalitică sunt prezentate în tabelele 3 și 4. Constatările se pot grupa în câteva concluzii:

- caracteristicile catalizatorului uzat sunt puternic modificate;
- scăderea activității catalizatorului se datorează impurităților, ce apar în proces ca urmare a uzurii fizice a instalației (ceața de acid sulfuric, sulfat de fier, bioxidul de carbon etc.);
- inactivarea se datorează transformărilor cu caracter fizic, ce au dus la deformarea structurii poroase a catalizatorilor, cât și transformărilor cu caracter chimic (transformarea sulfovanadaților în vanadil-vanadați inactivi, recristalizarea componentului activ V_2O_5 însoțită de separarea acestuia în faza solidă);
- îmbătrânirea catalizatorului, a dus în mod corespunzător, la modificarea regimului termic al instalației, respectiv scăderea temperaturii în structurile II, III, și IV din reactorul catalitic în care se obține SO_3.

Continuând analiza pe flux se constată, ca o consecință a alterării calității agentului de sulfonare, dereglarea setului de parametri decizionali, pentru care se înregistrează o puternică variabilitate; se constată astfel că se operează în mod curent la rapoarte molare componenta de alchilbenzen: agent de sulfonare între 0,74 și 1,24 față de 1,0 cât este recomandat în literatură.

În concluzie se poate aborda o schemă de operare evolutivă la nivelul ± 5% din valoarea orară a debitelor de alimentare fără a risca ieșirea din prescripțiile de calitate impuse produsului.

Aplicații EVOP

Aplicarea metodei de operare evolutivă (EVOP) implică existența unor premize, care țin de menținerea parametrilor nedecizionali între limite prestabilite, astfel încât variațiile variabilelor de răspuns să se datoreze, într-o relativă exclusivitate, schimbărilor programate în valoarea parametrilor de comandă.

Condiții optime pentru derularea unui proiect EVOP sunt, în cazul dat, următoarele:

a) instalația să se afle în regim de funcționare stabil;

b) derularea experimentărilor să se realizeze într-un interval de timp scurt, astfel încât performanțele catalizatorului de V_2O_5 să poată fi considerate constante, de asemenea, umiditatea aerului atmosferic să fie relativ constantă dată fiind funcționarea imperfectă a uscătoarelor;

c) alchilbenzenul folosit pentru sulfonare să existe în cantitate suficientă, astfel încât să se poată asigura minim trei cicluri EVOP: rezultatele sunt cu atât mai sigure, cu cât numărul de cicluri este mai mare.

Coordonatele punctelor experimentale

S-a proiectat un program EVOP astfel încât parametrii de comandă fixați să nu iasă din plaja de valori atinse la operarea uzuală; concret, s-a păstrat media ponderată de 1,1 dar s-a îngustat variația raportului molar la sulfonare între 1,0 și 1,3 mai aproape de indicațiile literaturii. Coordonatele precise sunt prezentate în figura 2.

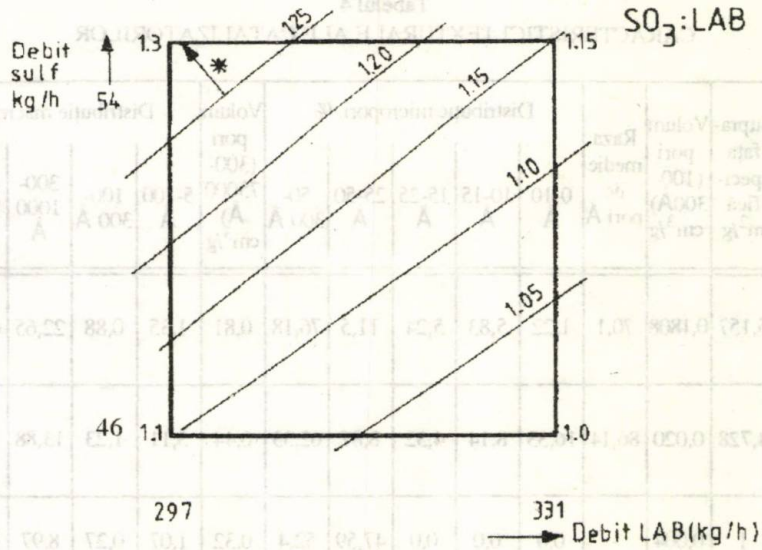


Fig.2. Tendința de variație a raportului molar

Rezultatele obținute

Având în vedere precauția de a lua mostre pentru analiză după scurgerea perioadei de răspuns a sistemului considerată a fi de 2 h, s-au realizat 3 cicluri EVOP.

Rezultatele pun în evidență o anumită tendință a fenomenului, care poate determina o strategie viitoare în operarea acesteia.

S-au considerat concludente în calitate de criterii de evaluare a performanței procesului media dozărilor de :

- substanța activă pe produsul acid (fig.3);
- nesulfonat pe produsul neutru diluat (fig.4)
- sulfat de sodiu pe produsul neutru diluat (fig.5).

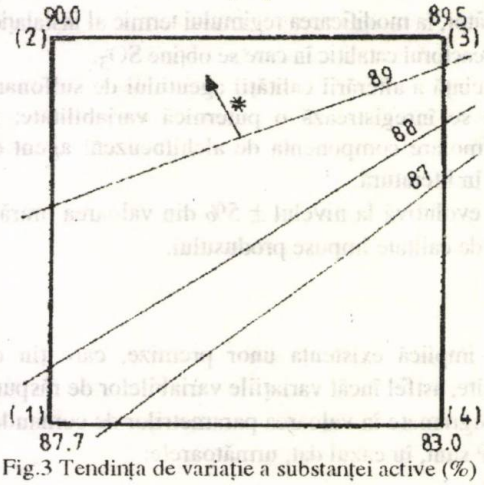
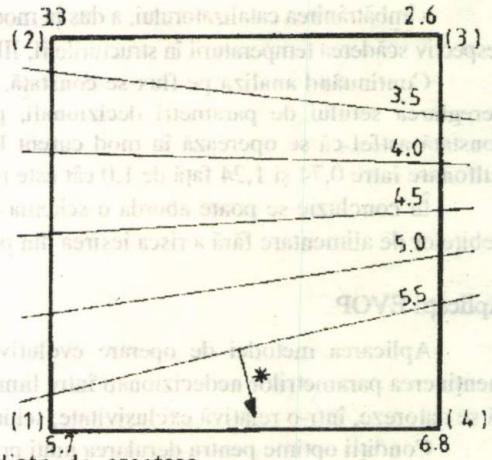


Fig.3 Tendința de variație a substanței active (%)



= Tendința de creștere

Fig.4. Tendința de variație a nesulfonatului (%)

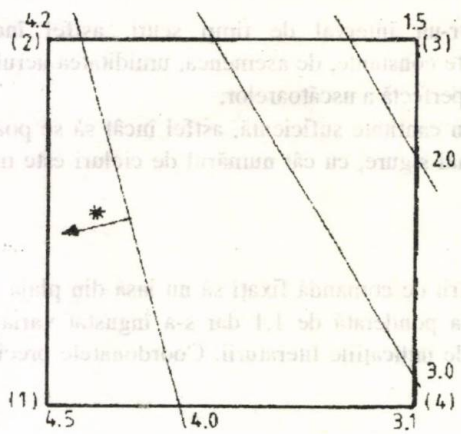


Fig.5. Tendința de variație a sulfatului (%)

a. Din punct de vedere al conținutului de substanță activă a produsului neutralizat punctele cele mai favorabile sunt (2) și (3) care au dus practic la obținerea aceluiași nivel de performanțe (90 și 89,5); se poate prevede o îmbunătățire a concentrației în substanță activă prin operarea la debite de sulf în jurul valorii de 54 kg/h în corelația cu debitul de linear alchil-benzen (LAB).

b.Din punct de vedere al conținutului în nesulfonat se constată că o micșorare a valorii raportului molar SO_3: LAB are un efect de înrăutățire a randamentului la sulfonare în condițiile hidrodinamice date. Cel mai favorabil punct este (3) în care se păstrează încă un exces suficient de SO_3.

c. Din punct de vedere al conținutului de sulfat de sodiu determinat în produsul neutru se constată o tendință de micșorare a acestuia odată cu mărirea debitului de LAB la un debit de alimentare cu sulf dat; așa cum era de presupus, odată cu diminuarea excesului de SO_3 probabilitatea de desfășurare a reacțiilor secundare de obținere a acizilor disulfonici se diminuează. Dată fiind marea aviditate de apă a SO_3 acești acizi sunt surse potențiale de acid sulfuric, deci de sulfat la faza de neutralizare, cu apariție mai puțin probabilă în cazul diminuării excesului de SO_3.

Cel mai favorabil punct experimental este de asemenea (*3*).

În concluzie se observă că se poate mări fără risc debitul de LAB de la 314 kg/h (înregistrat mediu pe 10 luni) la 331 kg/h, ceea ce înseamnă o mărire a capacității de prelucrare a instalației, deci a productivității, cu 5% posibil de atins în condițiile prezentate.

Concluzii

Lucrările de cercetare efectuate demonstrează că în limitele ei actuale instalația are rezerve de productivitate.

Prin instrumentul informatic și managerial utilizat, metoda deschide perspective favorabile în două direcții de acțiune:

a. Pregătește echipa de specialiști în conducera procesului în alternativa unei investiții într-o linie nouă, complet automatizată;

b. Pregătește setul de reguli în vederea alcătuirii unei baze de cunoștințe, în alternativa constituirii unei echipe mixte cu specialiști în automatizări, pentru o tentativă originală de sistem expert.

Bibliografie

1. STARK,M.K., Conducerea producției, sisteme și sinteze, New York, 1965
2. BOLDUR-LATESCU,G., Logistica decizională și conducerea sistemelor, Ed. Academiei, 1992
3. AYRAL,T.E., On-line Expert System for Process Control Hydrocarbon Processing,**68**, nr.6, 1989
4. TABARCEA,P., Sisteme de inteligență artificială și roboți, Ed.Mil., 1986
5. GHIBU,C. "Sistem hibrid de optimizare statică cu explorare continuă" Sesiunea de Comunicări Științifice în Domeniul Automatizării, 1969
6. GETTLE,F.A., Expert system development tools for chemists. Chemometric and Intelligent Laboratory Systems, **11**, 1991
7. FEDOR,K.S., Management by systems. Chemical Engineering News, **45**, nr.36, 1967
8. BOX,G.E.P., Evolutionary Operation of a Food Plant Manufacture, **50**, nr.4, 1975
9. SCARRAH WARREN, P., Improve production efficienty via evolutionary operation. Chemical Engineering, **94**, nr.18, 1987
10. BOX,C.P. și DRAPER,N., Evolutionary operation, Ed.by J.Wiley, 1969
11. ESTON,J.W., Feedback control of chemical processes using on-line optimization techniques - Computers Chemical Engineering Ing., **14**, nr.4-5, 1990

Intrat în redacție : 10 V 1993

LUMINIŢA SILAGHI-DUMITRESCU
RODICA MICU SEMENIUC

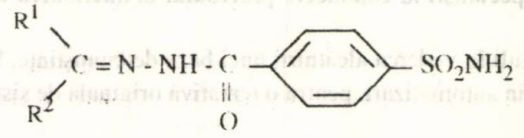
Complecşi metalici cu liganzi din clasa hidrazonelor

II. Combinaţii de uranil (II) cu sulfonamidobenzhidrazone

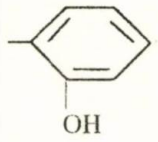
C.Z.: 547. 288. 3

Uranyl(II) complexes with sulphonamidobenzhydrazone ligands were prepared in solid state. The combination ratio was established by elemental analysis, in accordance with solution studies. Coordination behaviour of the ligands and possible structures of the synthesized complexes are discussed on the basis of their infrared spectra.

În contextul studiului efectuat în soluţie cu liganzi din clasa sulfonamidobenzhidrazonelor în raport cu diferiţi ioni metalici [1] s-a încercat separarea în stare solidă şi caracterizarea complecşilor corespunzători ai uranilului (II). Liganzii utilizaţi sunt de tipul:

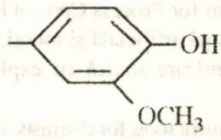


unde: $R^1 = H$; $R^2 =$



(L_S)

$R^1 = H$; $R^2 =$



(L_V)

$R^1 = CH_3$; $R^2 = -COOH$ (L_P)

Partea experimentală

Azotatul de uranil, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, de provenienţă comercială a fost anhidrificat prin termostatare la 200°C. Această operaţie a fost necesară deoarece încercările preliminare au indicat faptul că prezenţa apei împiedică procesul de coordinare.

Liganzii au fost sintetizaţi prin condensarea sulfonamidobenzhidrazinei cu derivaţi carbonilici [2].

Sinteza complecşilor s-a efectuat luând în lucru 0,25 milimoli azotat de uranil şi 0,5milimoli ligand.

Conf. dr. RODICA MICU-SEMENIUC, dr.chim.LUMINIŢA SILAGHI-DUMITRESCU, Universitatea "Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca. Facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică

Tabelul 1

ANALIZA ELEMENTARĂ ŞI UNELE PROPRIETĂŢI FIZICE ALE COMPUŞILOR OBŢINUŢI

Nr.	Combinaţia	%U		%N		Culoare	p.t.^{0}(descomp.)
		calculat	găsit	calculat	găsit		
1.	$UO_2(NO_3)_2.L_v$	31,99	31,73	9,40	8,98	roşu*	180
2.	$UO_2(NO_3)_2.L_s$	33,38	32,90	9,81	10,12	roşu închis	(203)
3.	$UO_2(NO_3).L_p$	39,46	39,09	9,28	8,88	galben	(268)
4.	$UO_2(SCN).L_p$	39,80	39,33	9,36	9,05	galben	(240)

* prin spălarea compusului cu etanol şi eter anhidru culoarea se schimbă de la roşu la bej

Cei doi reactanţi s-au dizolvat în volume mici (5 ml) de dimetilformamidă (DMF) anhidră (pentru complecşii cu L_s şi L_v) şi s-au amestecat sub agitare continuă. În cazul compuşilor cu Lp, azotatul de uranil s-a dizolvat în etanol anhidru (25 ml), iar ligandul în cantitatea minimă de apă; soluţia apoasă s-a adus la un *p*H cuprins între 8 şi 9, pentru a favoriza formarea anionului carboxilat şi pentru a stimula separarea compusului din soluţie. Pentru complexul conţinând tiocianat s-a preparat iniţial o soluţie de $UO_2(SCN)_2$ după o metodă uzuală [3], care s-a amestecat cu soluţia conţinând Lp la *p*H = 8-9.

Se remarcă timpul mare de separare a complecşilor în stare solidă: de la 24 h pentru complecşii cu L_p, la o săptămână - pentru cei cu L_s şi L_v. Se obţin pulberi cristaline a căror culoare variază în funcţie de ligand (tabelul 1). Precipitatele obţinute s-au filtrat şi spălat cu etanol şi eter etilic anhidru. Compusul 1 îşi modifică culoarea în timpul acestei operaţii, după care rămâne stabil. La dizolvarea în apă şi în DMF a acestui compus se obţine o soluţie roşie, asemănătoare culorii iniţiale. Solubilitatea compuşilor este aprecipabilă, atât în apă, cât şi în DMF, ceea ce explică separarea dificilă a compuşilor 1 şi 2 (tabelul 1) în stare solidă.

Pentru stabilirea raportului de combinare s-a efectuat analiza elementară; uraniul s-a dozat gravimetric, utilizând ca reactiv de precipitare acid *para*-aminobenzoic, forma de cântărire fiind U_3O_8; azotul s-a dozat prin combustie după metoda micro-Dumas. Rezultatele obţinute, precum şi comportarea termică a compuşilor sunt trecute în tabelul 1.

În afară de combinaţiile trecute în tabelul 1 s-a mai încercat sinteza unor complecşi utilizând ca liganzi toluidina, acetanilida, α-naftilamina, 2,7-diaminofluoren, benzidină, fenilendiamine. S-au obţinut cleiuri, din care nu s-au putut separa compuşi unitari în stare solidă pentru a putea fi caracterizaţi.

Complecşii sintetizaţi s-au studiat cu ajutorul spectrelor IR, care s-au înregistrat pe pastile în KBr cu ajutorul unui spectrofotometru Specord IR-75, Carl Zeiss-Jena.

Rezultate şi discuţii

După cum se observă din tabelul 1, s-au obţinut compuşi cu raportul de combinare UO_2^{2+} : L egal cu 1 : 1, deşi s-a luat în lucru o cantitate de ligand corespunzătoare unui raport de combinare 1 : 2, ceea ce confirmă rezultatele obţinute prin studiul formării complecşilor în soluţie [1].

Liganzii prezintă, prin complexitatea lor, mai multe funcţiuni susceptibile de a reacţiona coordinativ cu ionul metalic. Selectarea grupărilor implicate în coordinare s-a făcut prin compararea spectrelor IR ale complecşilor sintetizaţi cu spectrele substanţelor de plecare (tabelul 2).

Din compararea poziţiei benzilor în spectrele IR ale liganzilor L_s şi L_v cu poziţia benzilor în spectrele complecşilor corespunzători s-au observat deplasări în domeniile 3400-3000 cm^{-1} şi 1700-1600cm^{-1}. Aceasta sugerează implicarea în coordinare a funcţiunii aminice din gruparea sulfonamidică şi a grupării carbonil [4]. În ceea ce priveşte complecşii cu ligandul L_p, după cum este de aşteptat, spectrele IR prezintă modificări în domeniul vibraţiilor de alungire a legăturilor din gruparea carboxil [4], fără a fi afectate alte domenii ale spectrelor. Se constată că prin deplasarea frecvenţelor de vibraţie caracteristice grupării carboxil la energii mai mici în urma coordinării, acestea ajung în domeniul de vibraţie a grupării carbonil, υ_{CO}, ducând la apariţia unei benzi situată la ~ 1640 cm^{-1}.

Tabelul 2

PRINCIPALELE DOMENII SPECTRALE (IR) ALE LIGANZILOR ŞI ALE COMPLECŞILOR STUDIAŢI (cm^{-1})

Nr.	Combinaţia	ν_{as} NH_2	ν_s NH_2	ν_{CO} carbonil	ν_{CO} carboxil	ν_3 (E)* NO_3^-	ν_3 UO_2^{2+}
1.	L_v $UO_2(NO_3)_2.L_v$	3440 3300	3290 3090	1670 1625	- -	- 1529 1290	- 912
2.	L_s $UO_2(NO_3)_2.L_s$	3350 3315	3270 3225	1670 1649	- -	- 1560 1320	- 940
3.	L_p $UO_2(NO_3).L_p$	3389 3380	3275 3280	1665 1660u*	1715 1640	- 1563 1320	- 910
4.	$UO_2(SCN).L_p$	3380	3280	1660u*	1635	-	910

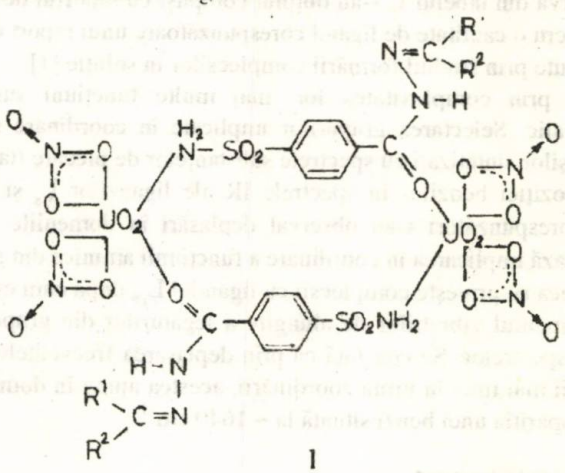
*) u = umăr

Este cunoscut faptul că ionul azotat se caracterizează prin două moduri de vibraţie nedegenerate (de simetrie A_1 şi B_2) şi două moduri de vibraţie degenerate de simetrie E, notate cu υ_3 şi υ_4. Pe de altă parte, ionul azotat poate fi prezentat într-un compus fie legat ionic [5,6], fie ca ligand monodentat [7], sau bidentat [8,9]. În cazul azotatului de uranil anhidru există indicaţia [10] că acesta este un polimer cu grupările NO_3^- coordinate prin toţi cei trei atomi de oxigen unind diferite grupări de uranil. Când azotatul se leagă covalent [11] sau coordinativ[9], vibraţiile degenerate se scindează şi apar în spectrele IR ca valori bine definite. Dintre acestea, υ_3 se poate utiliza la diagnosticarea modului de legare a azotatului. În spectrele compuşilor investigaţi de autori s-au putut localiza componentele vibraţiei υ_3 (tabelul 2). Valoarea $\Delta\upsilon_3$ se află în intervalul 280-200 cm^{-1}, ceea ce concordă cu legarea bidentată a ionului azotat [9].

Cele două vibraţii de alungire (υ_1 şi υ_3) ale grupării uranil apar în spectrele IR ale sărurilor de uranil la 864 cm^{-1} şi 940 cm^{-1} [12]. După cum s-a arătat şi în alte cazuri [13,14], deplasările acestor frecvenţe sunt de ordinul 10-30 cm^{-1} şi sunt datorate câmpului atomilor donori, care induc o anume asimetrie a grupării uranil şi o variaţie a lungimii legăturii uraniu-oxigen. Deplasările semnalate în spectrele înregistrate se includ în acest interval, constituind o altă dovadă a complexării ionului uranil (tabelul 2).

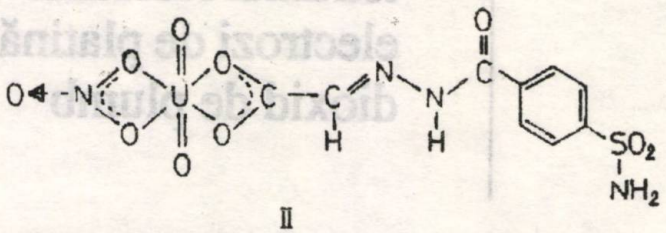
Concluzii

Punând în acord rezultatele semnalate prin discutarea spectrelor IR, pentru compuşii provenind de la liganzii L_s şi L_v se poate propune o structură în care moleculele de ligand se leagă cu cele două funcţiuni donoare (C=O şi NH_2) la două grupări uranil diferite cu formarea unor combinaţii probabil dimere, conform structurii I. Cei doi ioni azotat se leagă bidentat.



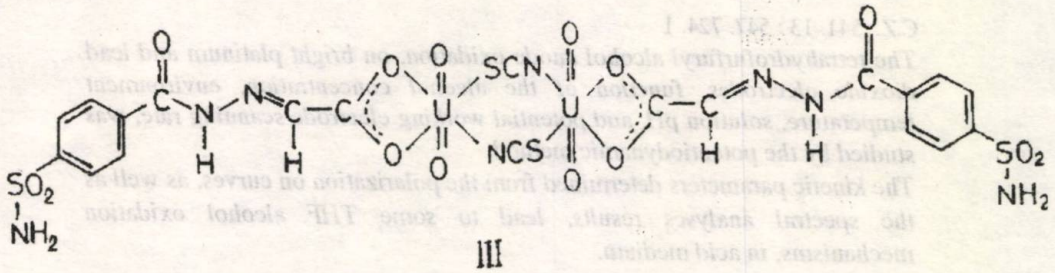
I

Compușii cu ligandul, *Lp* care conține gruparea carboxil coordinată la ionul uranil alături de azotat, și tiocianat nu prezintă deplasări în alte domenii ale spectrului ligandului. De aceea pentru compusul **3** (tabelul 2) este plauzibilă un model de tipul **II**, iar pentru compusul **4**(tabelul 2) - model de tipul III,



II

în care ionul tiocianat apare legat în punte, în acord cu valoarea υ_{CN} centrată la 2120 cm^{-1}, specifică pentru coordinarea ambidentată a acestuia [15].



III

Bibliografie

1. MICU-SEMENIUC,R. și SILAGHI-DUMITRESCU, L., Rev.Roum. Chim., **39**, nr. 2, 1994, p.157
2. * * * "Organicum; chimie organică practică", Ed.Științifică și Enciclopedică, București, 1982, p.424
3. MACAROVICI,C,G. și MICU-SEMENIUC,R., Rev.Roum. Chim., **16**, 1971, p.1367
4. COLTHUP, N.B., DALY, L.H. și WIBERLEY, S.E., "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy"; Academic Press; New-York, London, 1964
5. BUIJS,K. și SCHUTTE, C.J., J.Am.Chem.Soc., **77**, 1955, p.319
6. GENTILE,P.S., J.Inorg.Nucl. Chem., 27, 1965, p.2291
7. POZHARSKII,B.G. și PETROVA, A.A., Inorg.Chem., **2**, 1963, p.831
8. TAYLOR, R.S. și MUELLER, P., Acta Crystallogr., **19**, 1965, p.536
9. ALLPRESS, J.C. și HAMBLY,A.H., Austral.J.Chem., **12**, 1959, 569
10. CATTALINI, L., CROATO,U. și DEGETTO,S., Inorg.Chim.Acta Rev., **5**, 1971, p.19
11. BRAUDT, J.C.și CAWTHON,T.M., J.Am.Chem.Soc., **77**, 1955, p.319
12. Mc GLYNN, S.P., SMITH,I.K. și NEALY,W.C., J.Chem. Phys., **35**, 1961, p.105
13. BULLOCK, I.B., J.Inorg.Nucl. Chem., **29**, 1967, p.2257
14. TOPPING, G., Spectrochim.Acta, **29A**, 1973, p.10
15. COTTON, F.A., GOODGAME,D.M.L. și HAAS, T.E., Inorg.Chem., **1**, 1962, p.565

Intrat în redacție : 8 V 1992

VIOREL BRÂNZOI
FLORINA IFTIME
GABRIELA CIURA
MARIA NICOLA

Oxidarea anodică a alcoolului tetrahidrofurfurilic pe electrozi de platină lucioasă şi dioxid de plumb

C.Z.: 541. 13 : 547. 724. 1

The tetrahydrofurfuryl alcohol anode oxidation, on bright platinum and lead dioxide electrodes, function of the alcohol concentration, environment temperature, solution pH, and potential working electrode scanning rate, was studied by the potentiodynamic method.

The kinetic parameters determined from the polarization on curves, as well as the spectral analyses results, lead to some THF alcohol oxidation mechanisms, in acid medium.

Studiul oxidării anodice a compuşilor organici a căpătat o importanţă deosebită, în special datorită interesului în creştere atât pentru tehnologia pilelor de combustie (în care substanţele organice joacă rolul de reactanţi), cât şi pentru dezvoltarea industriei organice de sinteză şi epurarea apelor reziduale din industria coloranţilor.

În această lucrare, utilizând voltametria ciclică, s-a studiat oxidarea anodică a alcoolului tetrahidrofurfurilic pe electrozi de platină lucioasă şi dioxid de plumb, în funcţie de concentraţia alcoolului, temperatura mediului şi potenţialul electrodului de lucru. Parametrii cinetici determinaţi din curbele de polarizare, precum şi rezultatele analizelor spectrale au dus la stabilirea unui mecanism de oxidare a alcoolului tetrahidrofurfurilic în mediu acid.

Partea experimentală

Voltamogramele au fost obţinute cu ajutorul unui ansamblu potenţiostatic Radelkis, microampermetru şi un compensator al căderii ohmice pe celulă, pilot automat. Trasarea curbelor curent-potenţial s-a făcut cu ajutorul unui înregistrator X-Y. În toate determinările viteza de baleiere a potenţialului electrodului de lucru a fost de 160 mv/s. Instalaţia electronică folosită, celula electrolitică, precum şi modul de lucru au fost prezentate în unele lucrări anterioare [1-5]. De menţionat că, înaintea fiecărei determinări, electrozii au fost prelucraţi chimic (amestec HNO_3 concentrat: H_2SO_4 concentrat = 1 : 1) şi electrochimic prin polarizare catodică timp de 10 min la -600 mv. Soluţiile au fost preparate din reactivi p.a. şi apă dublu distilată. Ca electrolit de fond s-a folosit acidul sulfuric 1 N, iar ca electrod de referinţă s-a utilizat electrodul de calomel saturat. Temperatura în celulă a fost menţinută constantă cu ajutorul unui termostat tip UM-210, cu o precizie de $\pm 0{,}01^{\circ}C$.

Rezultate şi discuţii

În figurile 1 şi 2 sunt prezentate comparativ voltamogramele obţinute pe electrodul de platină, în soluţie de H_2SO_4 1N (electrolitul de fond) şi în soluţie de alcool thf 0,5 M în H_2SO_4 1N. Analizând cele două voltamograme se constată că în cazul figurii 2 apar două peak-uri de oxidare în plus faţă de voltamograma fondului.

Dr. chim. VIOREL BRÂNZOI, ing. GABRIELA CIURA, dr. ing. MARIA NICOLA. Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială. Ing. FLORINA IFTIME, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică Bucureşti

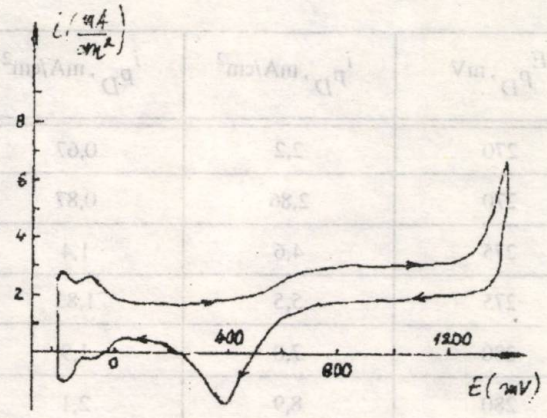


Fig.1. Voltamograma soluției de fond, H_2SO_4 1N pe electrod de platină la t=25°C

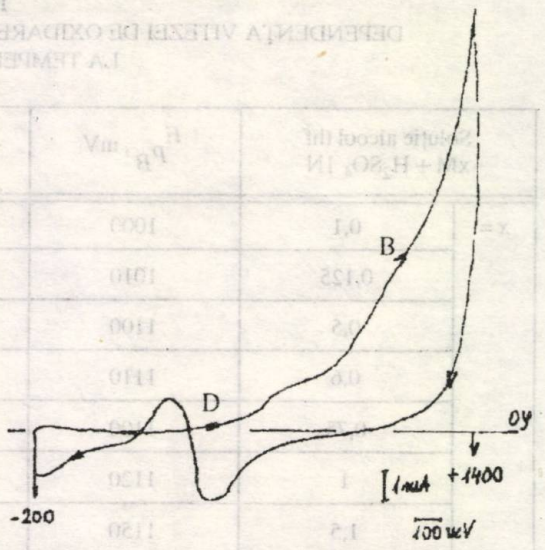


Fig.2. Voltamograma soluției de alcool thf 0,5 M în H_2SO_4 1N, pe electrod de platină, la t=25°C

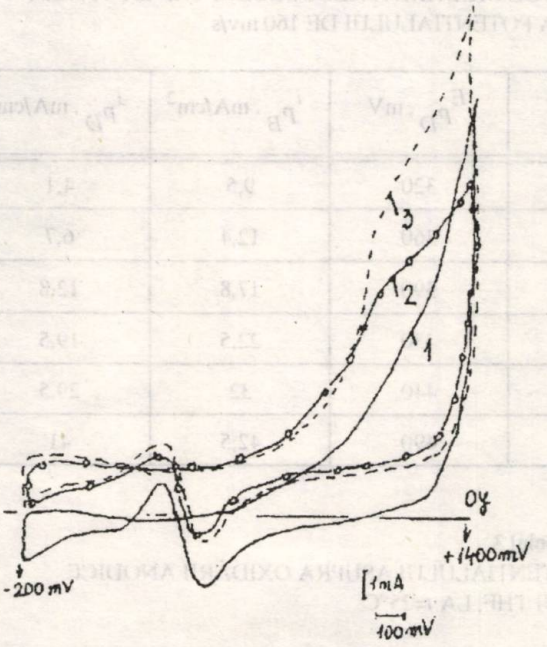


Fig.3. Dependența vitezei de oxidare a alcoolului thf de concentrația alcoolului : *1* - 0,5M; *2* - 1M; *3* - 1,5 M

Peak-ul de oxidare (B), care se obține la baleierea anodică crescătoare a potențialului se datorează oxidării alcoolului thf. La baleierea inversă a potențialului apare în plus față de voltamograma fondului, un nou maxim de oxidare (*D*) și care reprezintă oxidarea reziduală a produșilor de oxidare rezultați în domeniul de potențial (850 ÷ 1250 mV) domeniu ce corespunde maximului (*B*). Variind concentrația alcoolului thf din electrolitul de fond de la 0,1M la 1,5M (fig. 3) și analizândcomparativ cu voltamograma fondului se poate constata că maximele (*B*) și (*D*) apar întotdeauna în aceleași domenii de potențial și anume: (+ 850 - + 1250 mv) pentru (*B*) și respectiv, (+ 100 - + 300 mv) pentru (*D*). Se constată însă o creștere considerabilă a înălțimii acestor peak-uri, respectiv a intensității curentului de peak (tabelul 1).

Această creștere pune de fapt în evidență creșterea vitezei de oxidare a alcoolului thf, odată cu creșterea concentrației acestuia.

Influența temperaturii asupra vitezei de oxidare a fost studiată pe o soluție de 0,5 M alcool thf în H_2SO_4 1N, la o viteză de baleiere a potențialului electrodului de lucru de 160 mv/s, pentru un domeniu de temperatură cuprins între 25 și 75°C, ținând seama de faptul că alcoolul fierbe la temperatura de 178°C. Creșterea temperaturii a dus în toate cazurile la intensificarea tuturor proceselor anodice și catodice, intensificare ce se manifestă prin obținerea unor curenți de peak, precum și a unei medii a curenților anodic și catodic, mult mai mari (fig.4 și tabelul 2).

În continuare s-a studiat influența vitezei de baleiere a potențialului electrodului de oxidare a alcoolului thf. Analiza voltamogramelor prezentate în figura 5 au dus la concluzia că, în acest caz, procesele de electrod sunt reversibile și aceasta deoarece potențialele de peak nu depind de viteza de baleiere a potențialului, ele apar întotdeauna în același domeniu de potențial, ceea ce este caracteristic proceselor reversibile de electrod (tabelul 3).

Tabelul 1

DEPENDENȚA VITEZEI DE OXIDARE A ALCOOLULUI thf DE CONCENTRAȚIE *x*, LA TEMPERATURA DE 25°C

Soluție alcool thf $xM + H_2SO_4$ 1N		E_{p_B}, mV	E_{p_D}, mV	i_{p_D}, mA/cm^2	i_{p_D}, mA/cm^2
$x =$	0,1	1000	270	2,2	0,67
	0,125	1010	270	2,86	0,87
	0,5	1100	275	4,6	1,4
	0,6	1110	275	5,5	1,82
	0,75	1100	280	7,0	1,9
	1	1120	280	8,9	2,1
	1,5	1150	280	10,8	2,6

Tabelul 2

DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ A VITEZEI DE OXIDARE A ALCOOLULUI THF LA VITEZĂ CONSTANTĂ DE BALEIERE A POTENȚIALULUI DE 160 mv/s

	t, °C	E_{p_B}, mV	E_{p_D}, mV	i_{p_B}, mA/cm^2	i_{p_D}, mA/cm^2
alcool thf 0,5M în H_2SO_4 1N	25	1120	320	9,5	4,1
	35	1115	360	12,4	6,7
	45	1110	390	17,8	12,8
	55	1040	430	22,5	19,5
	65	1030	440	32	29,5
	75	970	490	42,5	41

Tabelul 3

INFLUENȚA VITEZEI DE BALEIERE A POTENȚIALULUI ASUPRA OXIDĂRII ANODICE A ALCOOLULUI THF, LA t=25°C

	E_{p_B}, mV	E_{p_D}, mV	i_{p_B}, mA/cm^2	i_{p_D}, mA/cm^2	v, mv/s
alcool thf 0,5M în H_2SO_4 1N	1100	380	1,9	0,4	20
	1100	380	2,8	0,9	40
	1100	380	4,8	1,7	160
	1100	380	6,4	3,1	200
	1100	380	8,5	4,2	266
	1100	380	10,5	6	400
	1100	380	14,3	8,8	800

Tabelul 1

DEPENDENȚA VITEZEI DE OXIDARE A ALCOOLULUI thf DE CONCENTRAȚIE *x*, LA TEMPERATURA DE 25°C

Soluție alcool thf $xM + H_2SO_4$ 1N		E_{p_B}, mV	E_{p_D}, mV	i_{p_D}, mA/cm^2	i_{p_D}, mA/cm^2
$x =$	0,1	1000	270	2,2	0,67
	0,125	1010	270	2,86	0,87
	0,5	1100	275	4,6	1,4
	0,6	1110	275	5,5	1,82
	0,75	1100	280	7,0	1,9
	1	1120	280	8,9	2,1
	1,5	1150	280	10,8	2,6

Tabelul 2

DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ A VITEZEI DE OXIDARE A ALCOOLULUI THF LA VITEZĂ CONSTANTĂ DE BALEIERE A POTENȚIALULUI DE 160 mv/s

	t, °C	E_{p_B}, mV	E_{p_D}, mV	i_{p_B}, mA/cm^2	i_{p_D}, mA/cm^2
alcool thf 0,5M în H_2SO_4 1N	25	1120	320	9,5	4,1
	35	1115	360	12,4	6,7
	45	1110	390	17,8	12,8
	55	1040	430	22,5	19,5
	65	1030	440	32	29,5
	75	970	490	42,5	41

Tabelul 3

INFLUENȚA VITEZEI DE BALEIERE A POTENȚIALULUI ASUPRA OXIDĂRII ANODICE A ALCOOLULUI THF, LA t=25°C

	E_{p_B}, mV	E_{p_D}, mV	i_{p_B}, mA/cm^2	i_{p_D}, mA/cm^2	v, mv/s
alcool thf 0,5M în H_2SO_4 1N	1100	380	1,9	0,4	20
	1100	380	2,8	0,9	40
	1100	380	4,8	1,7	160
	1100	380	6,4	3,1	200
	1100	380	8,5	4,2	266
	1100	380	10,5	6	400
	1100	380	14,3	8,8	800

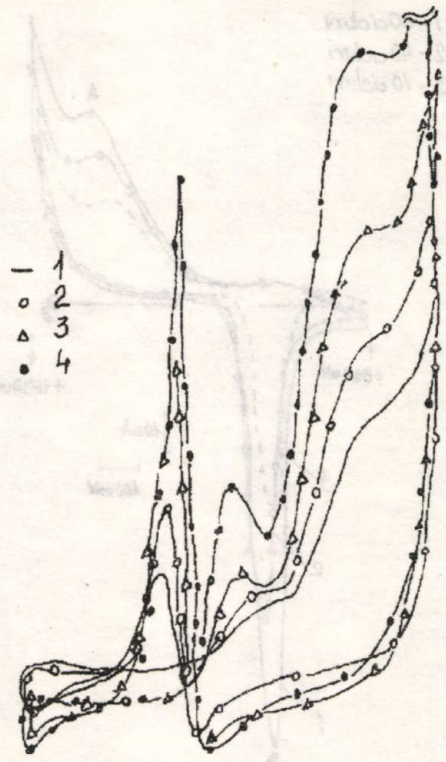


Fig.4. Dependența de temperatură a vitezei de oxidare a alcoolului thf : *1* - 25°C; *2* - 35°C; *3* - 45°C; *4* - 65°C

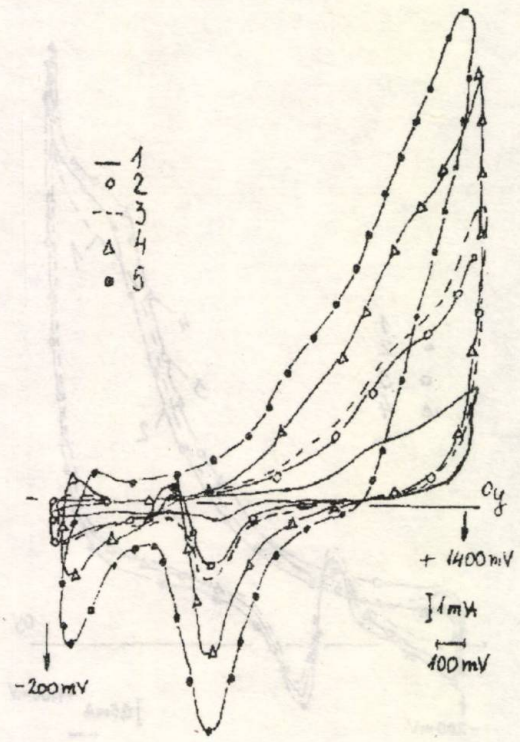


Fig.5. Dependența vitezei de oxidare anodică a alcoolului thf de viteza de baleiere a potențialului de lucru: *1*-40 mv/s; *2* - 160 mv/s; *3* - 200 mv/s; *4* - 400 mv/s; *5* - 800 mv/s

Creșterea vitezei de baleiere a dus însă, în toate cazurile, la creșterea intensităților curenților anodici și catodici de peak, ceea ce este în concordanță cu datele din literatură.

Se constată totodată, scăderea peak-ului de oxidare reziduală a produșilor anodici de oxidare din domeniul (+200- +800 mv), corespunzător peak-ului (*D*), odată cu creșterea vitezei de baleiere. Acest lucru este explicabil având în vedere faptul că același domeniu de potențial este baleiat într-un interval de timp din ce în ce mai mic și deci, adsorbția la interfață, având un timp mai redus, va fi mai slabă și va duce la o scădere a concentrației produșilor de oxidare la interfață și, implicit, la scăderea vitezei de oxidare, respectiv a maximului de oxidare corespunzător (peak-ul(*D*)-fig.5).

În continuare s-a studiat influența *p*H asupra vitezei de oxidare a alcoolului thf. În figura 6 sunt prezentate voltamogramele obținute în soluții de alcool thf 1M în care s-a variat concentrația soluției de acid sulfuric. Analizând figura se constată că alura curbelor nu se modifică, peak-rile (*B*), și (D) apar în aceleași domenii pe potențial. Se observă, însă, o creștere a înălțimii peak-ului (B) respectiv a curentului de peak, odată cu scăderea *p*H-ului soluției și, în același timp, o reducere a înălțimii peak-ului (*D*). Scăderea peak-ului (*D*) odată cu scăderea *p*H-ului pune în evidență o scădere a procesului de oxidare reziduală a produșilor de oxidare obținuți în domeniul de potențial corespunzător peak-ului (*B*) de la baleierea anodică crescătoare (tabelul 4).

Următorul studiu a fost oxidarea anodică a alcoolului thf 0,5 M în acid sulfuric 1N pe electrod de dioxid de plumb. Pentru obținerea electrodului de PbO_2 s-a procedat în felul următor : a fost confecționat dintr-o bară de plumb cu o suprafață de 50 mm^2. Prin tehnica potențiodinamică electrodul de plumb a fost ciclat în soluție de acid sulfuric de densitate =1,28 g/cm^3 pe domeniul de potențial de la +800 mv la +1700 mv. Pentru obținerea unei suprafețe active și reproductibile s-au efectuat un număr de 100 de cicluri, la viteza de 600mv/min, după care electrodul de plumb a fost ținut timp de o oră la potențialul constant de +1400 mv, care corespunde maximului de formare a PbO_2 din voltamogramă (fig.7).

În figura 7 este prezentată potențiograma electrodului de plumb în soluție de H_2SO_4 1N (ρ=1,28 g/cm^3). Analizând figura se constată că la baleierea anodică crescătoare a potențialului se obține un maxim anodic (*A*), în domeniul de potențial (+1200÷ +1500 m), corespunzător reacției de formare a PbO_2 din $PbSO_4$.

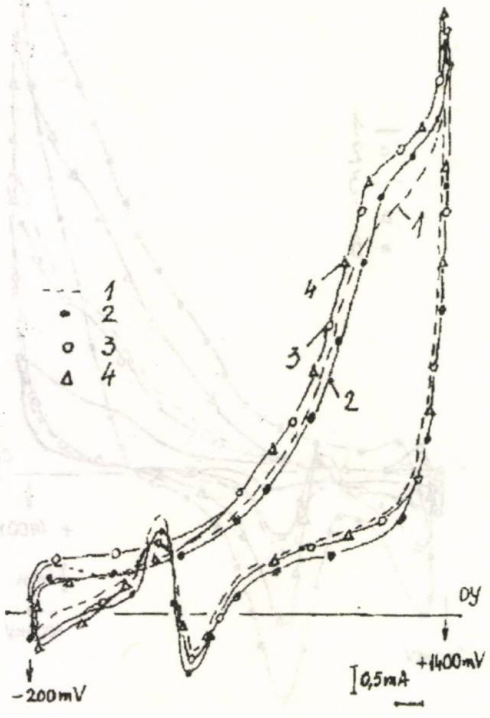


Fig.6. Dependența vitezei de oxidare a alcoolului thf de *p*H-ul soluției de electrolit (H_2SO_4) : *1* - 0,2 N; *2* - 0,4 N; *3* - 0,6 N; *4* - 0,8 N

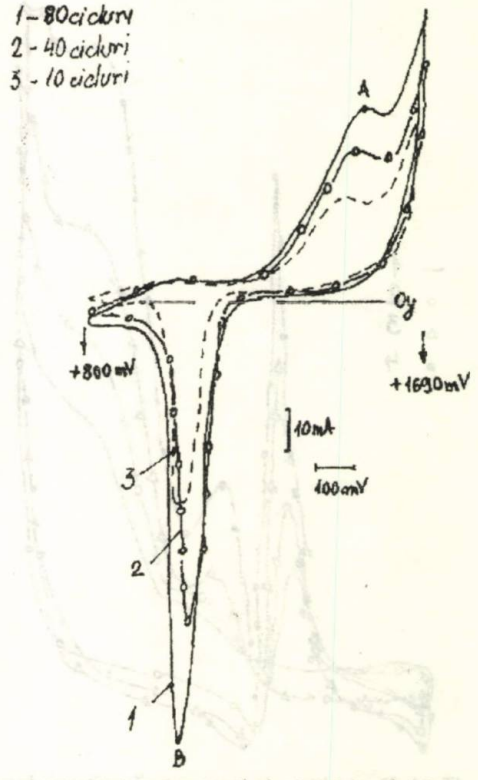


Fig.7. Potențiogramele electrodului de plumb pur în soluție de H_2SO_4 cu ρ=1,28 g/cm^3, la t = 25°C

Tabelul 4

DEPENDENȚA VITEZEI DE OXIDARE A ALCOOLULUI THF DE *p*H SOLUȚIE, LA TEMPERATURA CONSTANTĂ DE 25°C

Soluție alcool thf 1M în H_2SO_4 + M		E_{p_B}, mV	E_{p_D}, mV	i_{p_B}, mA/cm^2	i_{p_D}, mA/cm^2
x =	0,2	1130	280	7,3	1,8
	0,4	1125	270	7,7	1,6
	0,6	1125	260	7,9	1,4
	0,8	1120	260	8,3	1,3
	1	1120	260	9,5	1,25

La baleierea în continuare a potențialului, maximul anodic este urmat de o creștere mai mare de curent, care corespunde degajării oxigenului. La baleierea inversă a potențialului de la +1650 mv la +800 mv, se înregistrează un maxim catodic de curent, (*B*), corespunzător reducerii PbO_2 la $PbSO_4$.

Se poate considera că maximul catodic (*B*) provine în întregime din reducerea PbO_2 format în timpul polarizării anodice. Analizând în continuare figura se observă alura foarte diferită a maximelor (*A*) și (*B*).

În timp ce maximul (*A*) nu este prea înalt și se întinde pe un domeniu de potențial relativ larg, maximul (*B*) este foarte ascuțit, mult mai înalt și se întinde pe un interval de potențial mai restrâns. Aceasta se explică prin faptul că procesul anodic $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+} + 2e$ este frânat de difuzia ionilor Pb^{2+} (care sunt în concentrație destul de mică în soluție) prin porii peliculei neconducătoare de $PbSO_4$ la interfața metal-peliculă. Controlul difuziv al procesului este evidențiat și de dependența liniară $i_{p_A} = f(v^{1/2})$. Maximele catodice (*B*) foarte ascuțite sunt fără frânare difuzivă și probabil sunt controlate cinetic de reducerea PbO_2, care este semiconductor și permite un proces catodic $Pb^{4+} + 2e \rightarrow Pb^{2+}$ direct pe suprafața electrodului.

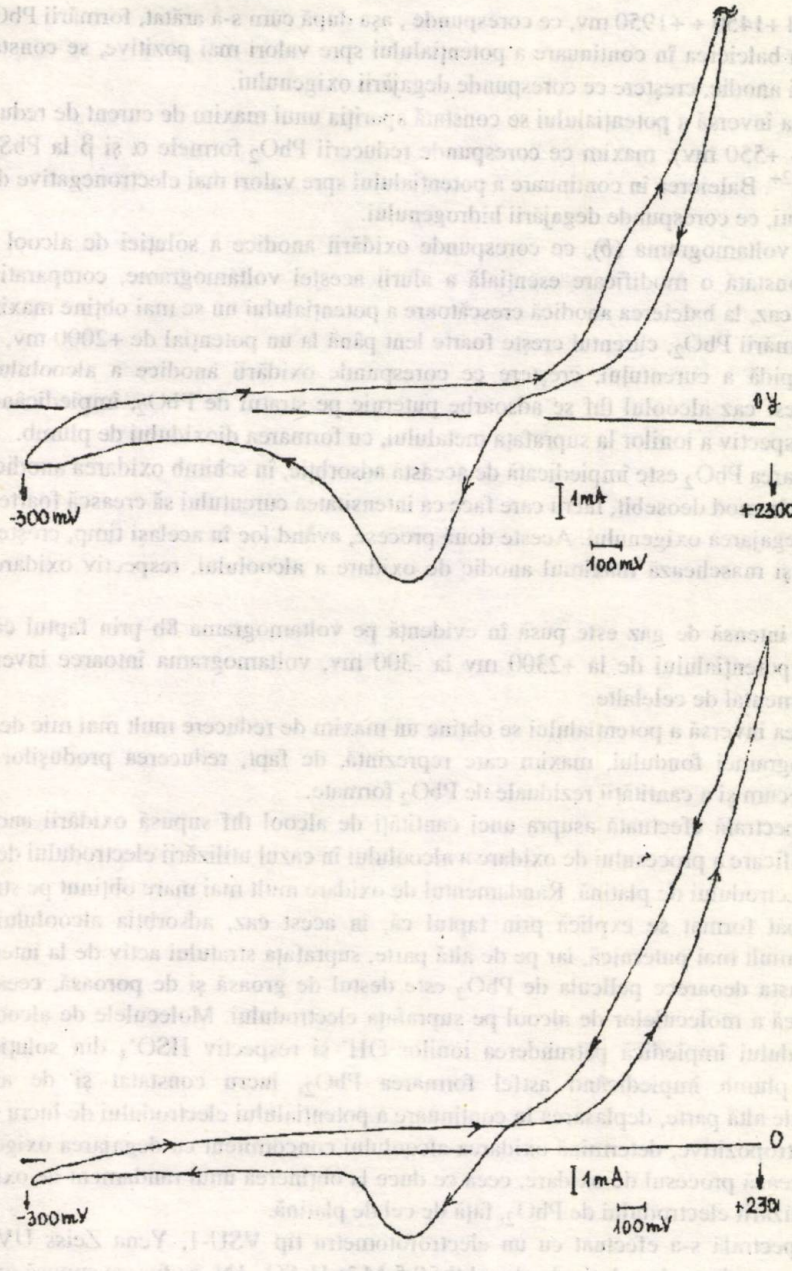


Fig. 8 a. Voltamograma alcoolului thf 0,5 M în H_2SO_4 1 N pe electrod pe PbO_2, la t=25°C ;
b. Voltamograma H_2SO_4 1N pe electrod de PbO_2, la t=25°C

Se constată, de asemenea, o creştere a înălţimii maximelor anodice şi catodice odată cu creşterea numărului de cicluri, iar potenţialele corespunzătoare acestor maxime se modifică foarte puţin cu creşterea numărului de cicluri. Aceasta demonstrează, că odată cu creşterea numărului de cicluri are loc o creştere a grosimii stratului activ de la suprafaţa electrodului de plumb, acest strat participând la reacţiile de oxidare şi reducere. De fapt în urma ciclărilor succesive, capacitatea electrodului $PbO_2/PbSO_4$ creşte progresiv; după aproximativ 100 de cicluri se obţine un microelectrod poros cu o capacitate suficient de mare şi cu proprietăţi reproductibile.

S-a utilizat ca electrod auxiliar o sită de platină, iar ca electrod de referinţă electrodul $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 1M.

În figura 8 sunt prezentate comparativ voltamogramele obţinute pe electrodul de PbO_2 în soluţie de H_2SO_4 1N (fig.8 a) şi respectiv în soluţie de alcool thf 0,5M în H_2SO_4. Analizând voltamograma (a), se constată că la baleierea anodică crescătoare a potenţialului de la -300 mv la +2300 mv apare un maxim de

curent în domeniul +1450 ÷ +1950 mv, ce corespunde , aşa după cum s-a arătat, formării PbO_2 (formele α şi β) după care, la baleierea în continuare a potenţialului spre valori mai pozitive, se constată o creştere rapidă a curentului anodic, creştere ce corespunde degajării oxigenului.

La baleierea inversă a potenţialului se constată apariţia unui maxim de curent de reducere, situat în domeniul (+1450- +550 mv), maxim ce corespunde reducerii PbO_2 formele α şi β la $PbSO_4$, respectiv trecerii $Pb^{4+} \rightarrow Pb^{2+}$. Baleierea în continuare a potenţialului spre valori mai electronegative duce la o nouă scădere a curentului, ce corespunde degajării hidrogenului.

Analizând voltamograma (*b*), ce corespunde oxidării anodice a soluţiei de alcool thf 0,5 M în H_2SO_4 1N, se constată o modificare esenţială a alurii acestei voltamograme, comparativ cu aceea a fondului. În acest caz, la baleierea anodică crescătoare a potenţialului nu se mai obţine maximul de curent corespunzător formării PbO_2, curentul creşte foarte lent până la un potenţial de +2000 mv, după care are loc o creştere rapidă a curentului, creştere ce corespunde oxidării anodice a alcoolului şi degajării oxigenului. În acest caz alcoolul thf se adsoarbe puternic pe stratul de PbO_2, împiedicând pătrunderea electrolitului şi respectiv a ionilor la suprafaţa metalului, cu formarea dioxidului de plumb.

Dacă formarea PbO_2 este împiedicată de această adsorbţie, în schimb oxidarea anodică a alcoolului thf este favorizată în mod deosebit, lucru care face ca intensitatea curentului să crească foarte mult (fig.8b), concomitent cu degajarea oxigenului. Aceste două procese, având loc în acelaşi timp, creşterea curentului este foarte mare şi maschează maximul anodic de oxidare a alcoolului, respectiv oxidarea reziduală a $PbSO_4$ la PbO_2.

Degajarea intensă de gaz este pusă în evidenţă pe voltamograma 8b prin faptul că, la baleierea descrescătoare a potenţialului de la +2300 mv la -300 mv, voltamograma întoarce invers, ceea ce se deosebeşte fundamental de celelalte.

La baleierea inversă a potenţialului se obţine un maxim de reducere mult mai mic decât cel obţinut în cazul voltamogramei fondului, maxim care reprezintă, de fapt, reducerea produşilor de oxidare a alcoolului thf, precum şi a cantităţii reziduale de PbO_2 formate.

Analiza spectrală efectuată asupra unei cantităţi de alcool thf supusă oxidării anodice a pus în evidenţă o intensificare a procesului de oxidare a alcoolului în cazul utilizării electrodului de PbO_2, faţă de cazul utilizării electrodului de platină. Randamentul de oxidare mult mai mare obţinut pe stratul de dioxid de plumb proaspăt format se explică prin faptul că, în acest caz, adsorbţia alcoolului pe suprafaţa electrodului este mult mai puternică, iar pe de altă parte, suprafaţa stratului activ de la interfaţă este mult mai mare şi aceasta deoarece pelicula de PbO_2 este destul de groasă şi de poroasă, ceea ce permite o adsorbţie puternică a moleculelor de alcool pe suprafaţa electrodului. Moleculele de alcool adsorbite pe suprafaţa electrodului împiedică pătrunderea ionilor OH^- şi respectiv HSO^-_4 din soluţie la suprafaţa electrodului de plumb împiedicând astfel formarea PbO_2, lucru constatat şi de autori în mod experimental.Pe de altă parte, deplasarea în continuare a potenţialului electrodului de lucru spre valori din ce în ce mai electropozitive, determină oxidarea alcoolului concomitent cu degajarea oxigenului, care de asemenea favorizează procesul de oxidare, ceea ce duce la obţinerea unui randament de oxidare mult mai mare în cazul utilizării electrodului de PbO_2, faţă de cel de platină.

Analiza spectrală s-a efectuat cu un electrofotometru tip VSU-1, Yena Zeiss UV-VIS, în felul următor: s-a luat o cantitate de soluţie de alcool thf 0,5 M în H_2SO_4 1N, ce fusese supusă oxidării anodice la un potenţial de +1200 mv pe un electrod de Pt, timp de 4 h. S-a ales acest potenţial, deoarece el reprezintă potenţialul corespunzător curentului maxim de oxidare. În cazul utilizării electrodului de PbO_2 proaspăt format, (obţinut în condiţiile descrise anterior), analiza efectuată asupra unei soluţii de alcool thf de aceeaşi concentraţie şi în aceleaşi condiţii a pus în evidenţă o intensificare a procesului de oxidare (tabelul 5 şi fig.9).

Din tabelul 5 şi figura 9 se pot trage următoarele concluzii: în cazul utilizării electrodului de platină, se obţine un spectru de absorbţie în U.V. îndepărtat mult intensificat, atât la banda din regiunea U.V. îndepărtat, cât şi la 270 nm, unde banda este bine precizată. În proba similară, electrolizată cu electrod de PbO_2, se înregistrează acelaşi efect hipercrom, dar şi mai pronunţat.

Aceste rezultate indică faptul că se menţine gruparea -OH (prin maximul de la 270 nm), care însă poate fi atribuit unei tranziţii de tip n-π*. Intensificarea puternică a benzii de la 220 nm indică apariţia unui sistem nesaturat, care determină tranziţia de tip π–π*, specifică inelului furfurilic. Aceste observaţii sugerează posibilitatea oxidării electrochimice prin dehidrogenarea inelului tetrahidrofurfurilic. Este posibilă şi ruperea inelului, cu apariţia a două grupări OH şi a unei duble legături.

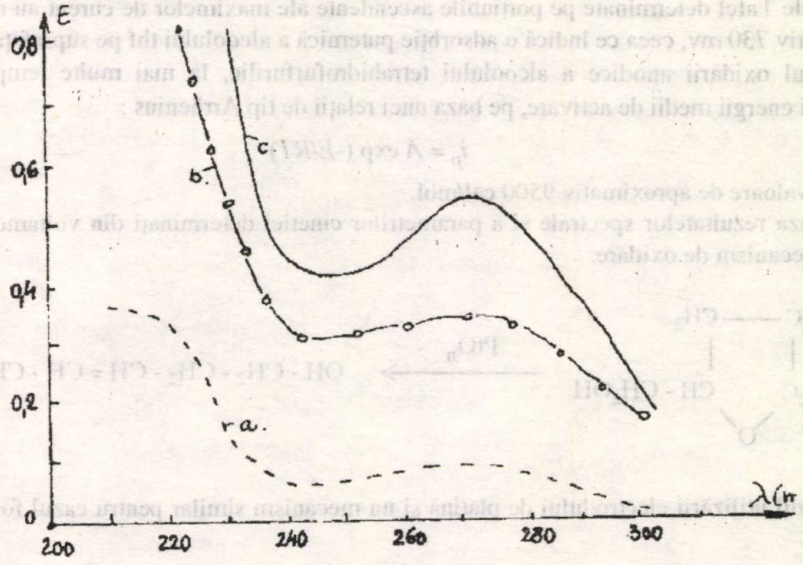


Fig.9. Curbele E-λ pentru : *a* - soluție de H_2SO_4 1N; *b* - soluție de alcool thf 0,5M în H_2SO_4 1 N, la potențialul de +700mv, pe electrod de platină; *c* - soluție de alcool thf 0,5M în H_2SO_4 1N, la potențialul de +1980 mv, pe electrod de PbO_2.

Tabelul 5

REZULTATELE ANALIZEI SPECTRALE ÎN U.V.

λ, nm	Extincție, E ; Coeficientul de extincție, ε		
	H_2SO_4 1N	alcool thf 0,5M în H_2SO_4 1N pe electrod de Pt la + 1200 mv	alcool thf 0,5M în H_2SO_4 1N pe electrod de PbO_2 la + 2000 mv
210	0,368/3,2	0,8/5,6	1,4/1,472
220	0,355/3,44	0,86/3,48	0,87/1,42
230	0,165/2,2	0,55/1,84	0,46/0,66
240	0,067/1,368	0,342/1,688	0,422/0,268
250	0,069/1,292	0,323/1,86	0,465/0,276
260	0,097/1,38	0,345/2,2	0,55/0,388
270	0,104/1,42	0,355/2,072	0,518/0,416
280	0,090/1,088	0,341/1,62	0,405/0,36
290	0,060/1,364	0,272/0,984	0,246/0,24
300	0,036/0,776	0,194/-	-/-

Alături de rezultatele spectrale au fost luate în considerare și determinările voltametrice, și anume parametrii cinetici determinați din voltamogramele respective. Astfel, pe baza relației :

$$v = \left(\frac{d\log i}{d\log c_i}\right)_{E,T,c_j,p}$$

s-a determinat ordinul de reacție pentru mai multe valori constante ale potențialului de electrod. S-a obținut un ordin de reacție mediu cu valoarea de 1, ceea ce indică o reacție de tipul A → Produși.

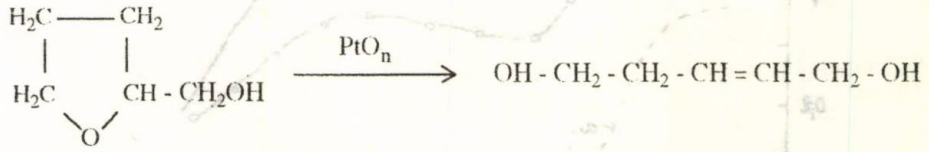
Pantele Tafel determinate pe porțiunile ascendente ale maximelor de curent au dus la valori medii de aproximativ 730 mv, ceea ce indică o adsorbție puternică a alcoolului thf pe suprafața electrodului.

Studiul oxidării anodice a alcoolului tetrahidrofurfurilic, la mai multe temperaturi, a permis calculul unei energii medii de activare, pe baza unei relații de tip Arrhenius :

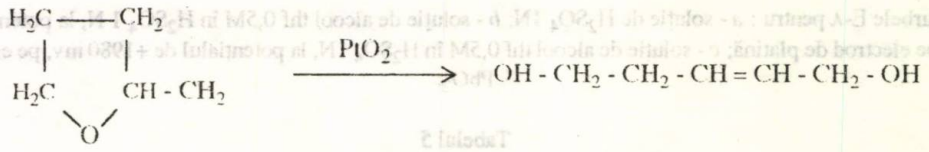
$$i_p = A \exp(-E/RT)$$

cu o valoare de aproximativ 9500 cal/mol.

Pe baza rezultatelor spectrale și a parametrilor cinetici determinați din voltamograme s-a propus următorul mecanism de oxidare:



în cazul utilizării electrodului de platină și un mecanism similar pentru cazul folosirii electrodului de PbO_2 :



În concluzie se poate admite că la electrooxidarea alcoolului tetrahidrofurfurilic, stratul activ joacă rol de electrocatalizator, iar regenerarea acestuia contribuie la creșterea curentului electric și deci la creșterea peak-ului de oxidare, lucru constatat în mod experimental.

Bibliografie

1.BRÂNZOI,V. și CONSTANTINESCU,E., Rev.Chim. (București), **33**, nr.4, 1982, p.333
2. BRÂNZOI,V., STERNBERG,S. și MARA,D., Buletinul IPB, seria Chimie, **46**, 1984, p.155
3.STERNBERG,S., BRÂNZOI,V.și MARA,D., Rev. Chim.(București), **33**, nr.3, 1982, p.216
4. CONSTANTINESCU,E., BRÂNZOI,V., Rev.Roum. Chim., **23**, nr. 5, 1978, p.673
5. NICOLA, M., STERNBERG,S., BADEA,T. și BRÂNZOI,V., Rev.Chim. (București), **33**, nr.5, 1982, p.479

Intrat în redacție : 20 X 1992

TUDOR ROȘU
DUMITRU NEGOIU

Spectrele de absorbție ale unor combinații complexe cu structură tetraedrică. IV.

C.Z.: 535. 342

The present paper studies the UV-VIS adsorption spectra of the M_xHgI_4 (M^{n+} = Ag^+, Cu^+, Tl^+, Pb^{2+}, Cd^{2+} and X = 1,2) complex combinations, specifying the electronic transition types.

There is an agreement between the absorption bands of some combinations of this type, known from the literature, and those of the complex combinations prepared under this paper.

Spectrele electronice se pot utiliza pentru caracterizarea compușilor noi, pentru analiza diferiților ioni, stabilirea ordinului și vitezei de reacție, precum și pentru obținerea informațiilor referitoare la natura legăturii chimice și structura unor molecule.

Toate aceste fenomene au la bază apariția unor tranziții optice, care sunt determinate de o variație a energiei electronice a moleculei. Domeniul spectral pentru sistemul de benzi este domeniul vizibil sau ultraviolet.

Partea experimentală

Pornind de la considerațiile prezentate în lucrarea [1] s-au efectuat spectrele în domeniul UV-VIS, pentru compușii de tipul M_xHgI_4 (Mn^+ = Ag^+, Cu^+, Tl^+, Pb^{2+}, Cd^{2+}). Acești compuși - M_xHgI_4 au fost preparați și descriși în conformitate cu datele prezentate în lucrarea [2].

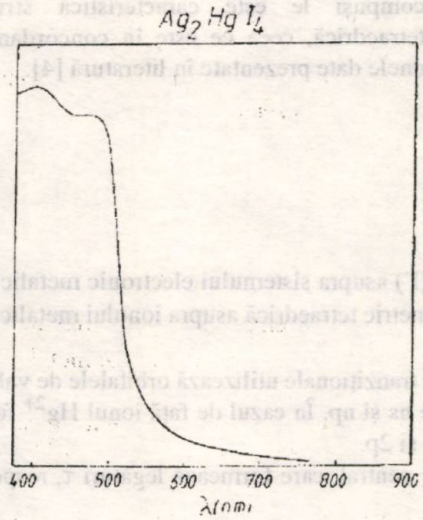


Fig.1. Spectrul de absorbție al compusului Ag_2HgI_4

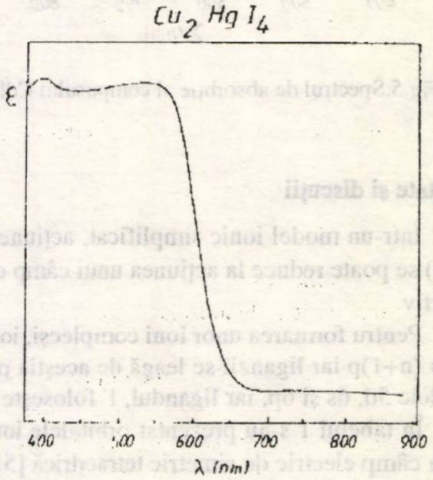


Fig.2.Spectrul de absorbție al compusului Cu_2HgI_4

Prof.dr.doc. DUMITRU NEGOIU, dr.chim. TUDOR ROȘU, Universitatea București. Facultatea de Chimie

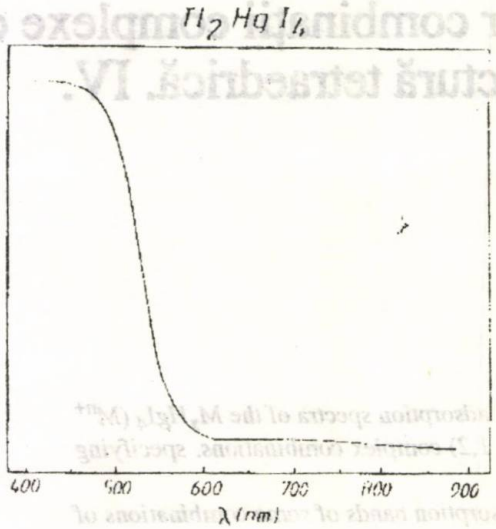


Fig.3.Spectrul de absorbție al compusului Tl_2HgI_4

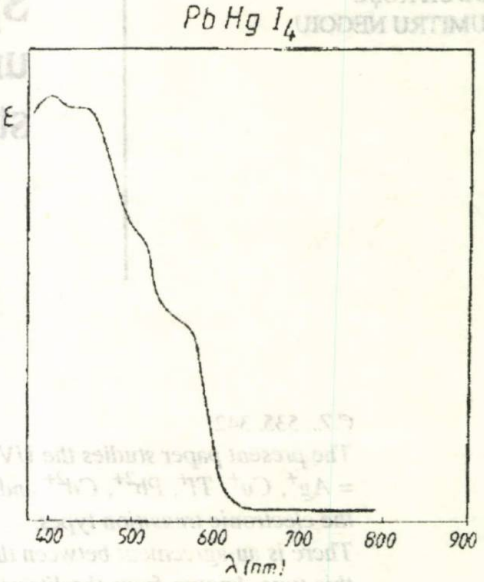


Fig.4.Spectrul de absorbție al compusului $PbHgI_4$

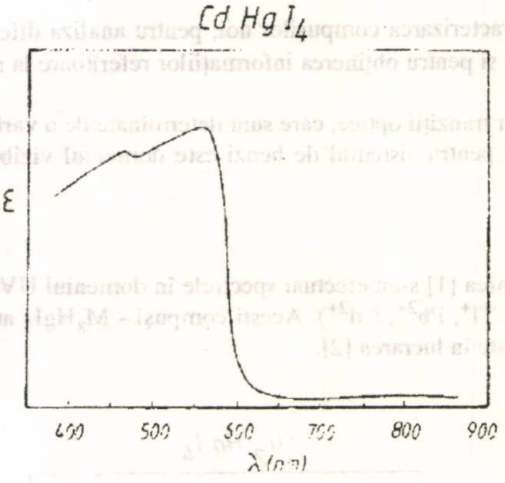


Fig.5.Spectrul de absorbție al compusului $CdHgI_4$

Spectrele compușilor s-au obținut prin reflexie cu ajutorul spectrofotometrului VSU-IP, producție Carl Zeiss Jena, folosind ca diluant oxidul de magneziu. Forma curbelor spectrale este redată în figurile 1-5.

În lucrarea [3] s-a prezentat modul de determinare a structurii cristaline a unității celulare a compușilor M_xHgI_4 - preparați.

După cum s-a constatat acestor compuși le este caracteristică structura tetraedrică, ceea ce este în concordanță cu unele date prezentate în literatură [4].

Rezultate și discuții

Într-un model ionic simplificat, acțiunea liganzilor (I^-) asupra sistemului electronic metalic central (Hg^{2+}) se poate reduce la acțiunea unui câmp electric de simetrie tetraedrică asupra ionului metalic central respectiv.

Pentru formarea unor ioni complecși, ionii metalelor tranziționale utilizează orbitalele de valență nd (n+1)s (n+1)p iar liganzii se leagă de aceștia prin orbitalele ns și np. În cazul de față ionul Hg^{2+} folosește orbitalele 5d, 6s și 6p, iar ligandul, I^- folosește orbitalele 2s și 2p.

În tabelul 1 s-au prezentat orbitalele ionului metalic central, care formează legături τ, respectiv π, într-un câmp electric de simetrie tetraedrică [5].

Aplicarea teoriei grupurilor arată că orbitalele care formează legături τ se transformă sub acțiunea operațiilor de simetrie a grupului T_d ca reprezentările ireductibile A_1 și T_2, iar orbitalele *d* care formează legături π se comportă ca reprezentările ireductibile E și T_2[5].

În tabelul 2 s-au prezentat proprietățile de simetrie ale orbitalelor atomului metalic central, (Hg), și ale liganzilor, (I), în câmpul de simetrie tetraedrică.

Tabelul 1

ORBITALELE IONULUI METALIC CENTRAL CARE FORMEAZĂ LEGĂTURI τ ȘI π ÎNTR-UN CÂMP DE SIMETRIE TETRAEDRICĂ [5]

Nr. de coordinație	Stereochimie	Orbitale pentru legături τ	Orbitale pentru legături π
4	Tetraedric (T_d)	s; p_x; p_y; p_z	p_x; p_y; p_z
		s; d_{xy}; d_{xz}; d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$; d_{x^2}
			d_{xy}; d_{xz}; d_{yz}

Tabelul 2

PROPRIETĂȚILE DE SIMETRIE ALE ORBITALELOR ATOMULUI METALIC CENTRAL Hg^{2+} ȘI LIGANZILOR I^-, ÎN CÂMP DE SIMETRIE TETRAEDRICĂ

Orbitale atomice		Reprezentările ireductibile în câmpul T_d
Atom metalic central	Liganzi	
s		a_1
p		t_2
d		$e + t_2$
	τ	$a_1 + t_2$
	π	$e + t_1 + t_2$

Tabelul 3

POTENȚIALELE DE IONIZARE PENTRU IONII METALICI M^{n+} [7] ȘI FRECVENȚELE TRANZIȚIILOR OPTICE PENTRU COMPUȘII M_xHgI_4

Compusul	Potențialul de ionizare, eV	Frecvența tranzițiilor electronice, cm^{-1}	
		400 nm	470-550 nm
K_2HgI_4	4,339	25000	
Tl_2HgI_4	6,106	24000	
$PbHgI_4$	7,415	25000	18180 - 20000
Ag_2HgI_4	7,574	25000	21052
Cu_2HgI_4	7,724	24000	18180
$CdHgI_4$	8,991	-	17857(s)-21276(I)

s- slab
I - intens

Pentru majoritatea ionilor metalelor tranziționale, cu configurație de gaz inert, deci din stânga seriei tranziționale, combinațiile complexe ale acestora sunt de culoare albă. Acești ioni nu au orbitale libere de energie joasă, astfel încât nu pot avea loc tranziții de energie joasă în atom și nici transferul de electroni de la ligand la metal.

În afara cazului în care liganzii însăși prezintă un spectru electronic, speciile moleculare care implică acești ioni sunt, în general, total transparente în regiunea vizibil și ultraviolet.

De asemenea, este cunoscut faptul că unii compuși ai ionilor metalici cu configurație electronică d^0 și d^{10} au o culoare intensă. Culoarea compușilor apare ca urmare a absorbției luminii însoțită de transferul unui electron de pe un orbital, care se găsește practic pe ligand, pe un orbital, care se găsește practic pe metal și invers [6].

Ionii metalelor din dreapta seriei tranziționale, cum sunt ionii d^{10}, în cazul de față Hg^{2+}, prezintă, în general, orbitale situate din punct de vedere energetic la nivele joase. Deci, acești ioni sunt caracterizați de energie suficient de mică, astfel încât poate avea loc o absorbție a luminii însoțită de transferul de sarcină ligand-metal (L→M), în domeniul vizibil și ultraviolet. Astfel seriile HgI_4^{2-}, $HgCl_4^{2-}$, $HgBr_4^{2-}$ absorb la 31000 cm^{-1}, 40000 cm^{-1}, 43700 cm^{-1}, benzile respective atribuindu-se transferului de sarcină halogen → metal [6].

Din forma curbelor absorbției optice (fig.1-5) se poate observa numărul total al tranzițiilor electronice pentru compușii M_xHgI_4. Pentru majoritatea compușilor, excepție făcând $CdHgI_4$, apare o primă tranziție la o frecvență a absorbției optice de 25000 cm^{-1} ($\lambda = 400$ nm).

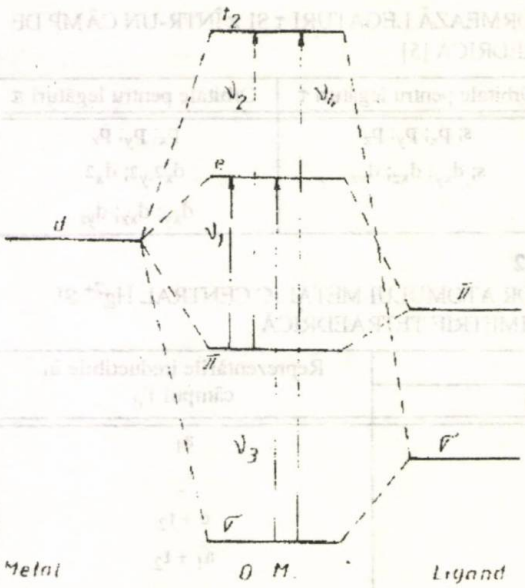


Fig.6. Diagrama orbitalelor moleculare simplificată pentru o combinație complexă de simetrie tetraedrică

A doua tranziție electronică apare pe un domeniu mai larg de frecvențe și anume 18000-21000 cm^{-1}. În tabelul 3 sunt redate potențialele de ionizare pentru ionii metalici M^{n+} din sfera de coordinare a anionului HgI_4^{2-}[7], precum și frecvențele tranzițiilor optice obținute pentru compușii M_xHgI_4.

Din aceste date ale absorbției optice se desprind următoarele concluzii:

- pentru toți compușii M_xHgI_4 - preparați, cu structură tetraedrică, apare o bandă de absorbție caracteristică cu o frecvență de 25000 cm^{-1}. Pentru compusul $CdHgI_4$, cu structură cubică, această bandă este absentă;

- cu creșterea potențialului de ionizare a ionilor metalici, M^{n+}, din sfera de coordinare a anionului HgI_4^{2-} apare o a doua bandă a absorbției optice, la frecvențe cuprinse între 18000 cm^{-1} și 21000 cm^{-1}, astfel încât la o valoare dublă a potențialului de ionizare a ionului metalic Cd^{2+} față de ionul K^+, banda de la 25000 cm^{-1} dispare rămânând numai banda corespunzătoare absorbției optice cu frecvență cuprinsă între valorile mai sus amintite.

Benzile, care apar în spectrul electronic pentru anionul tetraedric HgI_4^{2-}, sunt atribuite transferului de sarcină halogen - metal [6]. Pentru a discuta spectrele cu transfer de sarcină ale anionului tetraedric HgI_4^{2-} este necesar să se ia în considerare o diagramă a orbitalelor moleculare simplificată, așa cum se observă în figura 6.

Din această diagramă se poate observa existența a patru clase de benzi în ordinea crescândă a energiei:

$\pi \rightarrow s\ (\pi^*)$ cu frecvența υ_1;
$\pi \rightarrow t_2\ (\tau^*)$ cu frecvența υ_2;
$\tau \rightarrow s\ (\pi^*)$ cu frecvența υ_3;
$\tau \rightarrow t_2\ (\tau^*)$ cu frecvența υ_4.

Corelând valorile frecvențelor, pentru benzile de absorbție ale compușilor cu transfer de sarcină halogen - metal, studiate de Day P. și Jörgensen C.K.[8] cu valorile frecvențelor absorbanților optice obținute pentru compușii tetraedrici M_xHgI_4 - preparați, benzile de absorbție de la 25000 cm^{-1} se pot atribui transferului electronului de pe orbitala π_L pe orbitele $t_2(\tau^*)_M$, iar benzile de absorbție din domeniul 18000-21000 cm^{-1} se pot atribui transferului electronului de pe orbitala π_L pe orbitala $e(\pi^*)_M$.

Referitor la compusul Ag_2HgI_4, cele două benzi din spectrul de absorbție - 25000 cm^{-1} și 21052 cm^{-1} - sunt în concordanță cu cele obținute de Sudharsen R. [9] și corespund compusului stoichiometric.

Concluzii

1. S-au determinat spectrele de absorbție UV-VIS corespunzătoare compușilor M_xHgI_4 ($M^{n+} = Cu^+, Tl^+, Pb^{2+}, Cd^{2+}$).

2. În urma determinărilor spectrale efectuate s-a precizat, pentru toți compușii M_xHgI_4 - preparați, tipul tranzițiilor electronice ce au putut fi comparate cu acelea ale compușilor cu transfer de sarcină halogen → metal, studiate și prezentate în literatură [8].

3. Cu creșterea potențialului de ionizare a ionului metalic, M^{n+}, apare a doua bandă a absorbției optice la frecvențe mai mici.

Bibliografie

1. MILLER,J.R., J.Chem.Soc., 1965, p.713
2.ROȘU T., NEGOIU, D. și TODOR,D., Rev.Chim.(București), **38**, nr.8, 1987, p.723
3. ROȘU,T. și NEGOIU,D., Rev.Chim.(București),**39**, nr.2, 1988, p.170
4. OLSEN,C.E. și HARRIS,P.M., Phys.Rev., **86**, nr.4, 1952, p.651
5. BELLHAUSEN,C.J. și LEIHR,A.D., J.Mol.Spectroscopy, **2**, 1959, p.342
6. LEVER,A.P.B., Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publishing Company Amsterdam-London-New York, 1968
7. GRAY,H.B., Electrons and Chemical Bonding, Ed.W.A.Benjamin, New York, 1965
8.DAY, P. și JÖRGENSEN,C.K., J.Chem.Sec., 1964, p.6226
9. SUDHARSAN,R., CHEWDARI,B.V.R., HARIHARAN,K. și RADHAKRISHNA,S., Thin.Solid Films, **98**, 1982, p.91

Intrat în redacție : 20 III 1992

EUGEN PINCOVSCHI
EUGEN ION SĂLCIANU

Cinetica procesului de reducere catalitică a dioxidului de sulf cu oxid de carbon

III. Cinetica procesului în regim dinamic

C.Z.: 542. 941. 7

This paper analyzes the behaviour of the sulphur dioxide catalytic reduction with carbon oxide, under dynamic regime in an isothermal displacement reactor, in the presence of copper - based catalyst deposited on γ - alumina, 7,6% Cu.

The temperature and contact time influence upon the reacting system performances was studied, as well as the determination of the kinetic parameters, i.e. reaction order, reaction rate constant and activation energy. The sulphur dioxide reduction with carbon oxide is following a 1 -st degree kinetics versus the sulphur dioxide, and the process activation energy is E = 26.231 kcal/mol.

În continuarea cercetărilor privind cinetica procesului de reducere catalitică a dioxidului de sulf cu oxid de carbon s-a studiat comportarea sistemului de reacție în reactor izoterm, cu deplasare. Rezultatele obținute prin studierea procesului de reducere catalitică în puls cromatografic [1,2] au dovedit o bună activitate catalitică pentru catalizatorii pe bază de cupru depus pe γ - alumină și au permis determinarea parametrilor cinetici pentru acest mod de analiză a sistemului de reacție. Totuși, condițiile specifice modului de testare a activității catalitice în puls cromatografic:

- în masa de catalizator nu este respectat un echilibru de adsorbție-desorbție a reactanților și produșilor de reacție datorită curentului continuu de gaz purtător și introducerii reactanților sub forma unui puls;
- presiunea parțială a reactanților și produșilor de reacție variază modificând și activitatea catalitică;
- în microreactor, zona de reactanți și de produși de reacție se deplasează schimbându-se mereu profilele de concentrații;
- reținerea diferită a reactanților și produșilor de reacție în stratul de catalizator, ce poate acționa ca o coloană de separare, exercită influențe asupra proceselor catalitice;
- fac ca rezultatele obținute privind performanțele catalizatorilor pe bază de cupru depus pe γ-alumină să fie privite ca posibilități încurajatoare de utilizare a catalizatorilor respectivi pentru sistemul de reducere dioxid de sulf - oxid de carbon și să fie completate cu date privind comportarea catalizatorilor în regim dinamic.

Rezultate experimentale

Testarea catalizatorului pe bază de cupru depus pe γ-alumină (7,6% Cu) [3] s-a realizat într-un reactor izoterm cu deplasare.Instalația de laborator utilizată este prezentată în figura 1.

Concentrația dioxidului de sulf în amestecul de gaze reactante s-a menținut, cu foarte mici variații, la 2% (vol.). S-a ales această valoare pentru a se lucra cu erori mici ale determinărilor experimentale având în vedere că la analiza cromatografică, în lipsa amestecurilor etalon de gaze similare celor implicate în sistemul de reducere dioxid de sulf - oxid de carbon, s-au utilizat factori de normare relativă a ariilor componenților.

Prof.dr.ing.EUGEN PINCOVSCHI, dr.ing.EUGEN ION SĂLCIANU, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială

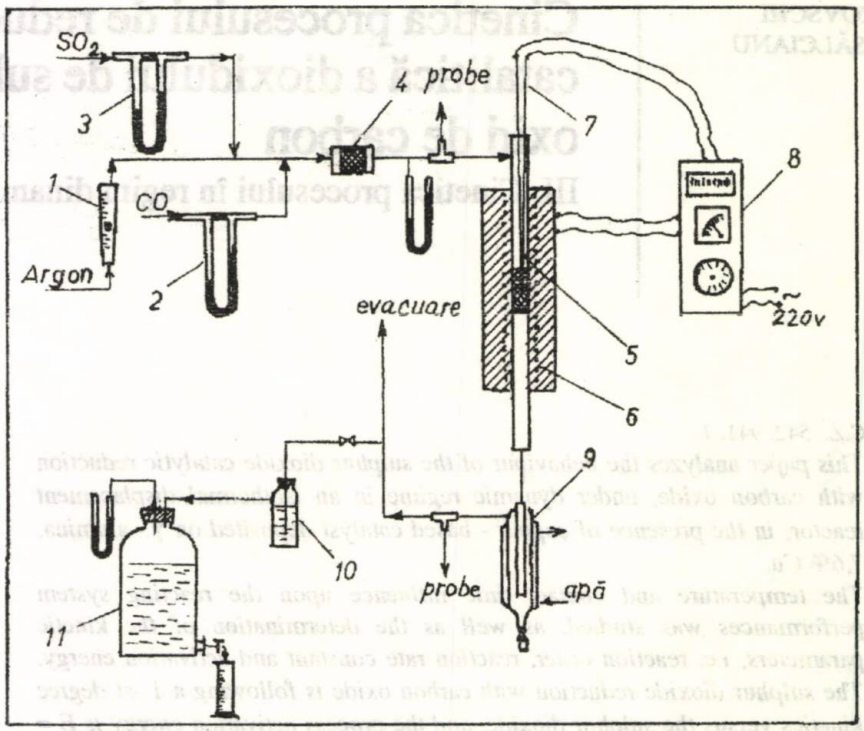


Fig.1. Instalație experimentală pentru studiul sistemului de reducere SO_2 - CO:
1 - rotametru argon; *2,3* - fluometre; *4* - amestecător; *5* - reactor catalitic; *6* - cuptor electric; *7* - termocuplu; *8* - dispozitiv alimentare-reglare energie electrică; *9* - răcitor - condensator; *10* - vas de absorbție; *11* - vas de apă

Tabelul 1
CONDIȚIILE DE LUCRU ALE ANALIZEI GAZ-CROMATOGRAFICE
PENTRU SISTEMUL DE REACȚIE SO_2 - CO

Caracteristica	Coloana A	Coloana B
Umplutura	Porapak Q	Site moleculare 5Å
Gaze analizate	CO_2, COS, SO_2	H_2, N_2, CO
Dimensiunea umpluturii	80-100 mesh	80-100 mesh
Gaz purtător	argon	argon
Debit gaz purtător	30-50 cm^3/min	20-40 cm^3/min
Temperatura coloanelor	100^0C	100^0C
Temperatura catarometrului	130^0C	130^0C
Intensitate curent	70 mA	70 mA

Pentru analiza gaz-cromatografică a reactanților și produșilor de reacție s-a utilizat un cromatograf Pye Unicam, model 104, cu detector de termoconductibilitate și sistem dual de coloane. Condițiile de lucru sunt prezentate în tabelul 1. Verificări ale concentrației dioxidului de sulf în gazele reactante s-au efectuat utilizând și metoda volumetrică, iodometrică [4].

S-a urmărit influența temperaturii și a timpului de contact asupra gradului de transformare a SO_2 și asupra gradului de formare a oxisulfurii de carbon. Datele obținute au fost prelucrate pentru verificarea ordinului cinetic, a constantei de viteză de reacție și a energiei de activare a reacției. De menționat că în literatură [5,6] există date cinetice pentru gaze reactante cu concentrații mici ale SO_2, atât în prezența, cât și în absența impurităților, dar pentru un catalizator pe bază de cupru depus pe γ-alumină cu 8% Cu.

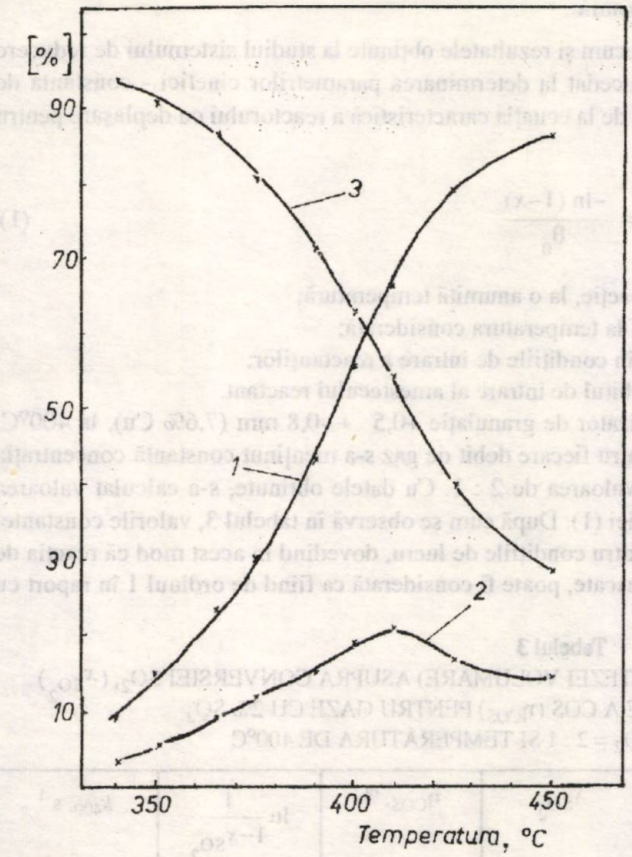


Fig.2. Variația gradului de transformare a SO_2 (η_{SO_2}), a gradului de formare a COS (η_{COS}) și a conținutului de compuși toxici (SO_2+COS) raportat la conținutul inițial de SO_2, cu temperatura, pentru gaze reactante care conțin 2% SO_2 și 4% CO inițial: *1*- η_{SO_2}; *2* -η_{COS}; *3* -% compuși toxici (COS+SO_2)

Tabelul 2

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA GRADULUI DE TRANSFORMARE A SO_2, GRADULUI DE FORMARE A COS ȘI CONȚINUTULUI DE COMPUȘI TOXICI (2% SO_2 INIȚIAL, RAPORT MOLAR CO: SO_2 = 2 : 1, $v_{cat.}$ = 4 cm^3)

Temp., ^0C / Variabila	340	350	365	375	390	400	410	425	450
η_{SO_2}, %	9,43	14,80	22,89	29,95	43,18	55,66	66,34	79,30	86,50
η_{COS}, %	3,86	5,40	9,20	11,60	15,14	18,68	20,32	16,40	14,50
tox., %	93,96	90,60	86,33	81,65	71,46	63,02	53,93	39,60	28,40

Influența temperaturii asupra desfășurării reacției de reducere SO_2 - CO

S-a lucrat cu un amestec de reacție ce conține 2% SO_2, 4% CO și 94% argon(27,241 l/h argon, la 20°C) și cu un volum de catalizator de 4 cm^3, de granulație +0,5 ÷ -0,8 mm, 7,6% Cu/ γ-Al_2O_3.

Din analiza gazelor reactante și a produselor de reacție s-a putut calcula gradul de transformare a dioxidului de sulf și gradul de formare a oxisulfurii de carbon prin raportare la cantitatea inițială de dioxid de sulf. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2 și în figura 2.

Se observă că se înregistrează o creștere relativ constantă a gradului de transformare a dioxidului de sulf cu temperatura și o evoluție, cu maxim pentru temperatura de 410°C, a gradului de formare a oxisulfurii de carbon. Concomitent, conținutul de compuși toxici înregistrează o tendință de scădere mai pronunțată în intervalul 365-425°C.

Determinarea parametrilor cinetici în regim dinamic

Având în vedere datele din literatură precum și rezultatele obținute la studiul sistemului de reducere SO_2 - CO în puls cromatografic [1,2], s-a procedat la determinarea parametrilor cinetici - constanta de viteză de reacție și energia de activare, pornind de la ecuația caracteristică a reactorului cu deplașare pentru reacții ireversibile de ordinul 1, [7,8]:

$$k = \frac{-\ln(1-x)}{\theta_0} \qquad (1)$$

în care : k este constanta de viteză de reacție, la o anumită temperatură;

x - conversia dioxidului de sulf la temperatura considerată;

θ_0 - timpul de contact calculat în condițiile de intrare a reactanților;

θ_0 = volumul de catalizator/ debitul de intrare al amestecului reactant.

S-a lucrat cu un volum de 4 cm^3 catalizator de granulație +0,5 + -0,8 mm (7,6% Cu), la 400°C, pentru mai multe debite de gaze reactante. Pentru fiecare debit de gaz s-a menținut constantă concentrația SO_2 (2%, vol.) și raportul molar CO:SO_2 la valoarea de 2 : 1. Cu datele obținute, s-a calculat valoarea constantei de viteză de reacție cu ajutorul relației (1). După cum se observă în tabelul 3, valorile constantei de viteză de reacție nu variază semnificativ pentru condițiile de lucru, dovedind în acest mod că reacția de reducere a SO_2 cu oxid de carbon, în sisteme uscate, poate fi considerată ca fiind de ordinul 1 în raport cu dioxidul de sulf.

Tabelul 3

INFLUENȚA TIMPULUI DE CONTACT (VITEZEI VOLUMARE) ASUPRA CONVERSIEI SO_2, (x_{SO_2}) ȘI GRADULUI DE FORMARE A COS (η_{COS}) PENTRU GAZE CU 2% SO_2 RAPORT MOLAR CO: SO_2 = 2 : 1 ȘI TEMPERATURA DE 400°C

Debit, D_{vo} l/h	$\theta = v_{cat}/D_{vo}$, s	$w = D_{vo}/v_{cat}$, h^{-1}	x_{SO_2}	η_{COS}, %	$\ln\frac{1}{1-x_{SO_2}}$	k_{400}, s^{-1}
21,734	0,663	5433,5	0,6617	13,80	1,08732	1,64
28,979	0,4962	7245	0,5580	12,25	0,816445	1,6454
36,223	0,3973	9056,5	0,4788	7,2	0,65157	1,63999
43,468	0,3313	10867	0,4202	4,5	0,54499	1,6450
50,713	0,2847	12678,25	0,3722	2,00	0,46548	1,63498

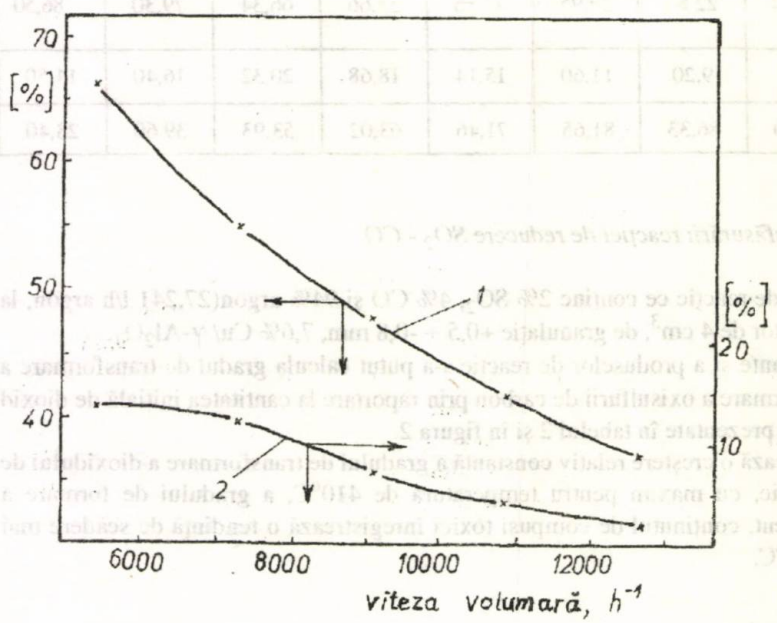


Fig.3. Variația gradului de transformare a SO_2 (η_{SO_2}) și a gradului de formare a COS (η_{COS}) cu viteza volumară pentru gaze reactante care conțin 2% SO_2, raport molar CO : SO_2 = 2 :1 și temperatura de 400°C: *1*- η_{SO_2}; *2*-η_{COS}

Variația gradului de transformare a dioxidului de sulf, precum și variația gradului de formare a oxisulfurii de carbon, în funcție de viteza volumară, sunt prezentate în figura 3. Se observă o scădere apreciabilă a gradului de transformare a SO_2 și a celui de formare a oxisulfurii de carbon cu creșterea vitezei volumare.

Pentru determinarea energiei de activare a reacției pentru sistemul de reducere SO_2 - CO s-au utilizat datele obținute pentru studiul influenței temperaturii asupra gradului de transformare a dioxidului de sulf în domeniul de temperaturi 350° - 425°C. Pornind de la ecuația lui Arrhenius, rezultă dependența constantei de viteză de temperatură:

$$k = k_o \cdot \exp(-E/RT) \tag{2}$$

sau, prin logaritmare:

$$\ln k = \ln k_o - E/RT \tag{2'}$$

în care : k este constanta de viteză la temperatura T;

T - temperatura absolută, K;

R - constanta gazelor ideale, 1,9869 cal.grad^{-1} . mol^{-1} , [10];

E - energia de activare, cal.mol^{-1}

k_o - factor preexponențial;

Energia de activare poate fi obținută prin determinarea constantei de viteză de reacție pentru mai multe temperaturi și reprezentarea grafică a dependenței lg k = f(1/T). Din panta dreaptei obținută se calculează energia de activare, E.

Datele utilizate pentru calculul energiei de activare pentru reacția de reducere a dioxidului de sulf cu oxid de carbon sunt prezentate în tabelul 4. Cu datele din tabelul 4 se construiește graficul din figura 4. Dreapta rezultată are panta egală cu -E/R. Din valoarea pantei rezultă valoarea energiei de activare a reacției:

$$\operatorname{tg}\alpha = -\frac{E}{2,303 \cdot R} = \frac{0,5018-(-0,4904)}{(1,432-1,6051)\cdot 10^{-3}}$$

Rezultă:
$$E = 2,303 \cdot 1,9869 \cdot \frac{0,9922}{0,1731} \cdot 10^{3}$$

sau
$$E = 26,231 \text{ kcal/mol}$$

Această valoare este mai mare decât cea prezentată în literatură [5] pentru reacția de reducere a dioxidului de sulf cu oxid de carbon pe un catalizator de cupru depus pe γ-alumină, cu 8% Cu, și gaze cu 0,2% SO_2 inițial, E =24 kcal/mol., dar foarte apropiată de energia de activare a reacției de oxidare a oxidului de carbon cu oxigen pe un catalizator de Cu/γ-Al_2O_3, E = 26,08 ± 0,6 kcal/mol [9].

Tabelul 4

DATELE PRELUCRATE PENTRU CALCULUL ENERGIEI DE ACTIVARE PENTRU SISTEMUL DE REDUCERE CATALITICĂ SO_2 - CO

t, °C	x_{SO}	T, K	$\frac{1}{T}\cdot 10^3$	k, s^{-1}	lg k
350	0,148	623	1,6051	0,32314	-0,4909
365	0,2289	638	1,5674	0,525	-0,2798
375	0,2995	648	1,5432	0,71783	-0,1440
390	0,4318	663	1,5083	1,13803	0,0562
400	0,5566	673	1,4859	1,63391	0,2132
410	0,6634	683	1,4641	2,195774	0,3416
425	0,793	698	1,432	3,17573	0,5018

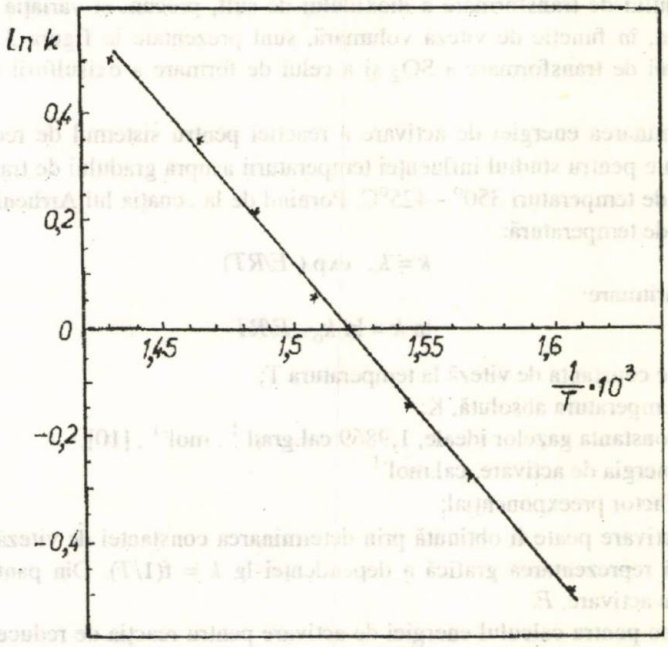


Fig.4.Reprezentarea grafică a dependenței lg k = f(1/T) pentru determinarea energiei de activare

Concluzii

Studiul cineticii procesului de reducere a dioxidului de sulf cu oxid de carbon pe catalizator de cupru depus pe γ-alumină, în regim dinamic, a verificat și confirmat desfășurarea reacției după o cinetică de ordinul 1 în raport cu concentrația dioxidului de sulf. Valorile obținute pentru conversia dioxidului de sulf dovedesc o activitate catalitică ridicată în intervalul de temperatură 400 - 425°C, dar cu o selectivitate relativ scăzută față de formarea oxisulfurii de carbon.

Datele cinetice obținute ca și parametrii cinetici determinați dovedesc că pentru sistemul de reducere SO_2 - CO catalizatorul pe bază de cupru depus pe γ-alumină (7,6% Cu) reprezintă un catalizator posibil de utilizat cu perspectiva unor rezultate mulțumitoare.

Bibliografie

1. PINCOVSCHI,E. și SĂLCIANU,E.I., Rev.Chim. (București), **45**, nr. 2, 1994, p. 116
2. PINCOVSCHI,E. și SĂLCIANU,E.I., Rev.Chim. (București), **45**, nr. 3, 1994, p. 208
3. SĂLCIANU,E.I., - "Desulfurarea catalitică a gazelor industriale" - teză de doctorat, Institutul Politehnic București, 1991
4. BLAJENOVA,A.N., ILINSKAIA,A.A. și RAPAPORT,F.M., "Analiza gazelor în industria chimică", Ed.Tehnică, București, 1957
5. QUINLAN,C.W., OKAY,V.C. și KITTRELL,J.R., Ind.Eng.Chem., Process Des.Develop., **12**, nr.1, 1973, p.107
6. QUINLAN,C.W., OKAY,V.C. și KITTRELL,J.R., Ind.Eng.Chem., Process Des.Develop., **12**, nr.3, 1973, p.359
7. HORAK,P., "Design of Industrial Chemical Reactors from laboratory data", Springer - Verlag, 1980
8. MIHAIL,R. și MUNTEAN,O., "Reactoare chimice", Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1983
9. MOOI,J. și SELWOOD,P.W., J.Amer.Chem.Soc., **74**, 1952, p.2461
10. BARIN,I și KNACKE,O., "Thermochemical properties of inorganic substances, Springer-Verlag, Berlin, 1977

Intrat în redacție :

IOAN MĂMĂLIGĂ
RADU Z.TUDOSE
ECATERINA MERICĂ

Transfer de masă în filme lichide subțiri

II. Influența rugozității asupra grosimii filmului

C.Z.: 66. 096. 5

The paper presents an experimental study concerning the thickness of the liquid films flowing gravitationally on rugose or non-rugose surfaces. The rugosities used consisted in various diameter filaments longitudinally applied on the flow surface. By processing the experimental data, calculation relationship for the film thicknesses were obtained, considering the rugosity diameter and distance between the filaments. The experimental results were correlated and compared with the data got by other authors.

Curgerea lichidelor în filme subțiri pe o suprafață verticală este întâlnită în multe procese de transfer de masă și căldură. Există numeroase investigații teoretice și experimentale asupra filmelor de lichid, dar în cea mai mare parte acestea se referă la filme, care curg pe suprafețe netede, punându-se în evidență structura filmului și influența acesteia asupra proceselor de transfer de masă și căldură. Tehnica filmelor de lichid aplicată în unele procese tehnologice atrage și în ultima perioadă un interes deosebit pentru cercetare. Unele preocupări în acest domeniu au în vedere utilizarea promotorilor de turbulență, deoarece aceștia permit o intensificare a proceselor de transfer de masă și căldură cu un consum minim de energie.

În foarte multe cazuri ca promotori de turbulență se folosesc rugozități create artificial. Se disting mai multe tipuri de promotori obținute prin aplicare sau prelucrare mecanică a suprafeței de curgere.

Rugozitățile obținute prin înfășurarea pe suprafața, pe care curge lichidul, a unor fire metalice au fost studiate de Săveanu și colaboratori [7] care au arătat influența acestora asupra coeficientului de transfer de masă la absorbția amoniacului în apă. Lucrând cu diametre diferite ale firului s-a pus în evidență variația coeficientului de transfer de masă cu diametrul și cu distanța dintre spire (pasul). Utilizând același tip de rugozități Săveanu și colaboratorii [8] au demonstrat faptul că vitezele proceselor de transfer de masă și căldură cresc cu 100% și respectiv cu 40%. De asemenea, s-a arătat [8] că prezența rugozităților artificiale duce la creșterea grosimii filmului de lichid și la modificarea valorii numărului Reynolds critic.

Makarov și colaboratorii [6], folosind ca rugozități spirale din sârmă ghimpată, au pus în evidență o creștere a grosimii filmului de lichid și o intensificare a transferului de masă.

Rugozități obținute prin prelucrarea suprafeței, pe care are loc curgerea filmului de lichid (canale perpendiculare pe direcția de curgere), au fost cercetate de Davies și Warner [4], care au arătat că prezența rugozităților de acest tip duce la o creștere de până la 3,5 ori a vitezei de transfer de masă a CO_2 în apă, față de cazul absorbției în absența rugozităților.

Koziol și colaboratorii [5] semnalează creșteri însemnate ale vitezei de transfer de masă atunci când suprafața pe care curge filmul este de tipul unui filet. De asemenea, natura materialului din care este confecționată suprafața pe care curge filmul influențează valoarea coeficientului de transfer de masă în faza lichidă [5].

În această lucrare se urmărește influența rugozităților artificiale aplicate longitudinal pe suprafața de curgere, asupra grosimii filmului de lichid.

Ing.IOAN MĂMĂLIGĂ, prof.dr.ing. RADU Z. TUDOSE, ing. ECATERINA MERICĂ, Universitatea Tehnică "Gh.Asachi", Iași

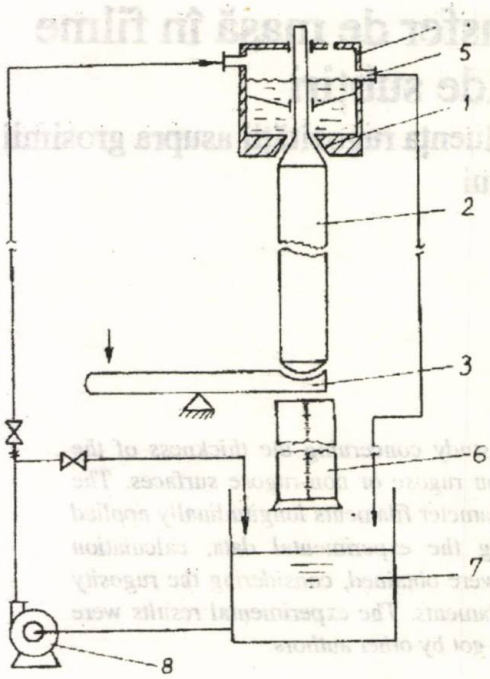


Fig.1. Schema de principiu a instalației experimentale: *1* - sistem de închidere; *2* - tub cilindric; *3* - pârghie; *4* - distribuitor; *5* - deversor; *6* - vas calibrat; *7* - vas tampon; *8* - pompă.

Partea experimentală

Experimentările s-au făcut pe instalația prezentată în figura 1. Ca lichid s-a folosit apa distilată cu temperatura cuprinsă între 20 și 30°C. Filmul descendent curge gravitațional pe peretele exterior al tubului *2* (cu diametrul de 32 mm și lungimea de 2285 mm, confecționat din oțel Cr-Ni).

Pentru a măsura grosimea medie a filmului de lichid s-a determinat reținerea dinamică. Reținerea statică este extrem de redusă și, în consecință, s-a neglijat. La atingerea unui debit constant, cu ajutorul pârghiei 3 și a sistemului de închidere *1* s-a oprit brusc alimentarea tubului cu lichid și s-a colectat într-un vas gradat lichidul reținut pe tub. Sistemul de închidere *1* este astfel construit încât asigură o etanșare perfectă între tubul *2* și distribuitorul *4*. Cu ajutorul deversorului *5* s-a menținut constant nivelul în distribuitor. Suprafața rugoasă a fost realizată cu fire metalice aplicate longitudinal pe suprafața de curgere a filmului. Pentru menținerea unei distanțe constante între filamentele longitudinale, la capetele tubului s-au aplicat două inele cu orificii echidistante între care s-au întins firele. Grosimea medie a filmului s-a determinat din volumul de lichid reținut divizat la suprafața exterioară a tubului. Determinările s-au făcut în variantele cu și fără rugozitate. Filamentele longitudinale au fost din oțel cu diametrele de 0,2; 0,4 și 0,6 mm, dispuse pe circumferință la distanțe de 4,18;8,35 și 12,5 mm.

Rezultate experimentale și discuții

Valorile experimentale obținute pentru grosimea filmului neted au fost reprezentate grafic în funcție de valoarea numărului Reynolds în figura 2. Datele au fost comparate cu valorile obținute de alți autori [2,3,6] și cu valorile calculate cu reacția:

$$\delta = [3\eta \cdot \Gamma/\rho^2 \cdot g]^{0,333} \qquad (1)$$

rezultată pe baza conservării impulsului și valabilă pentru filme netede în curgere laminară. Ținând cont de expresia numărului Reynolds relația (1) devine:

$$\delta = 0,9035\nu_z Re^{0,333} \qquad (2)$$

Investigații anterioare [2,6] au dus la relații de forma :

$$\delta = 0,141\nu_z Re^{0,583} \quad [6] \qquad (3)$$

$$\delta = 0,135\nu_z Re^{0,583} \quad [2] \qquad (4)$$

În urma prelucrării statistice pe calculator, a datelor experimentale s-a propus pentru curgerea pe

tubul neted, în domeniul de numere Reynolds 500-5000, următoarea relație de calcul a grosimii filmului de lichid:

$$\delta = 0,17 \nu_z Re^{0,545} \quad (5)$$

care corelează datele experimentale cu o eroare de 2%. În tabelul 1 se prezintă valorile grosimii reduse a filmului (δ^+) pentru numere Reynolds cuprinse între 1000 și 5000, calculate cu relațiile altor autori și determinate experimental pe instalația prezentată în figura 1.

Se constată că valorile calculate cu relația 2 se abat mult de la datele experimentale. Abaterea poate fi pusă pe seama faptului că în domeniul de numere Reynolds, în care s-au făcut determinările experimentale, filmul de lichid nu a fost neted, condiție impusă de relația 1. Ecuația 4 dă valori apropiate de valorile experimentale (abaterea maximă este de 10%). Relația a fost dedusă luând în considerare structura filmului turbulent cu valuri [2]. Broniarz [3] a cumulat într-o diagramă, pentru un domeniu extins de numere Reynolds [10-10000], datele obținute de diverși autori privind grosimea filmului de lichid ce curge pe suprafețe netede. Rezultatele obținute prin prezenta cercetare se înscriu pe reprezentarea Broniarz într-o zonă în care sunt cuprinse majoritatea datelor obținute de alți autori (fig.3).

Tabelul 1

Re	δ^+ (rel. 2)	δ^+ (rel. 3)	δ^+ (rel. 4)	δ^+ (rel. 5)	δ^+exp
1000	9,06	7,91	7,57	7,33	7,30
2000	11,41	11,85	11,34	10,70	10,63
3000	12,75	15,00	14,37	13,34	13,60
4000	14,38	17,75	17,00	15,61	15,85
5000	15,50	20,21	19,35	17,63	17,45

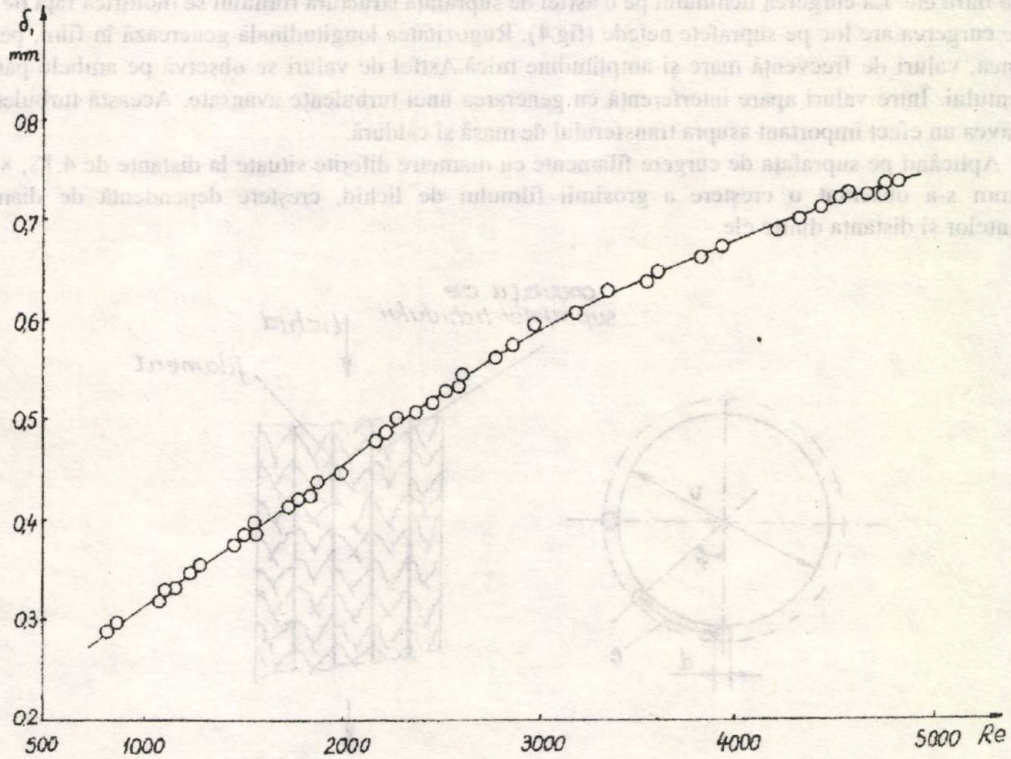


Fig.2. Dependența grosimii filmului de numărul Reynolds pentru curgerea pe o suprafață netedă

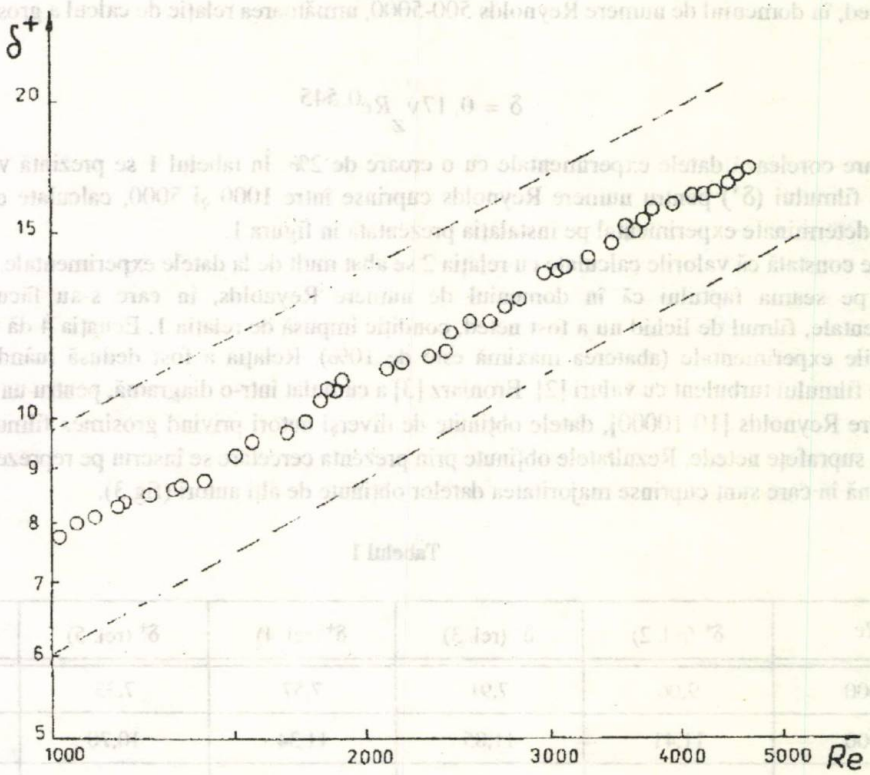


Fig.3. Dependența grosimii reduse de numărul Reynolds pentru curgerea pe tubul neted:
o - rezultate proprii; ------- - limitele domeniului în care se înscriu rezultatele altor autori

Liniile întrerupte din figură reprezintă limitele domeniului în care se înscriu rezultatele din [3].

Prezența rugozității pe suprafața de curgere modifică grosimea filmului. Rugozitatea artificială a fost creată prin aplicarea pe suprafața de curgere a unor filamente de diverse diametre situate la distanțe diferite între ele. La curgerea lichidului pe o astfel de suprafață structura filmului se modifică față de cazul în care curgerea are loc pe suprafețe netede (fig.4). Rugozitatea longitudinală generează în film, pe toată lungimea, valuri de frecvență mare și amplitudine mică.Astfel de valuri se observă pe ambele părți ale filamentului. Între valuri apare interferență cu generarea unei turbulențe avansate. Această turbulență ar putea avea un efect important asupra transferului de masă și căldură.

Aplicând pe suprafața de curgere filamente cu diametre diferite situate la distanțe de 4,18; 8,35 și 12,5 mm s-a observat o creștere a grosimii filmului de lichid, creștere dependentă de diametrul filamentelor și distanța dintre ele.

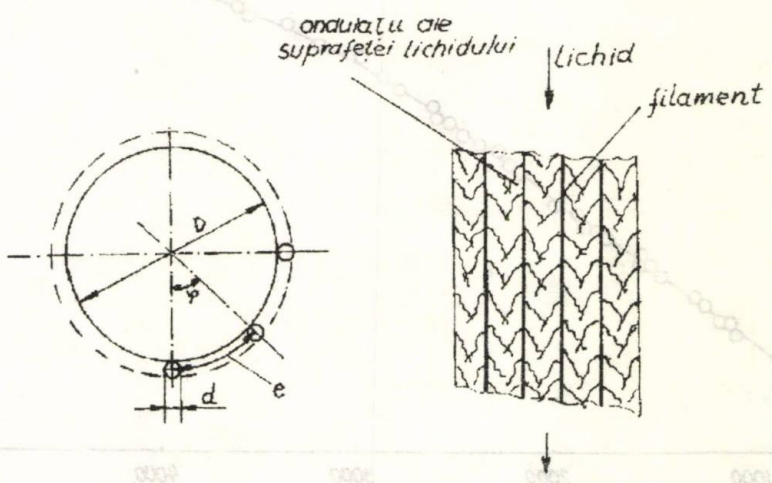


Fig.4. Structura filmului pentru curgerea peste o suprafață prevăzută cu rugozități dispuse longitudinal

În figura 5 este prezentată dependența grosimii reduse a filmului în funcție de numărul Reynolds pentru rugozități de 0,6 mm și pentru distanțele menționate. Dependența grosimii reduse în funcție de numărul Reynolds pentru diametrul rugozității de 0,4 mm și pentru aceleași distanțe este redată în figura 6, iar în figura 7 este prezentată aceeași dependență pentru diametrul rugozității de 0,2 mm.

În toate cazurile se observă că, atunci când distanța dintre filamente - pasul rugozității - este mai mică, grosimea filmului este mai mare. De asemenea, grosimea cea mai mare a filmului se obține în cazul diametrului filamentelor de 0,6 mm. Datele experimentale au fost prelucrate statistic obținându-se relațiile de calcul pentru grosimea redusă a filmului de lichid (tabelul 2).

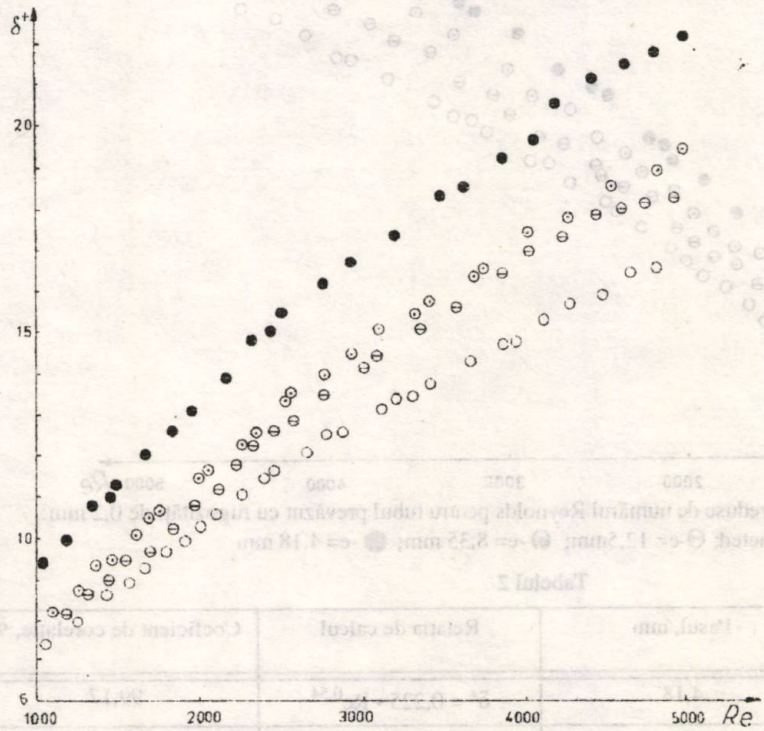


Fig.5. Dependența grosimii reduse de numărul Reynolds pentru tubul prevăzut cu rugozități cu diametrul de 0,6 mm:
O -tub neted; ● -e = 4,18 mm;
◍ -e = 8,35 mm; Θ-e = 12,5 mm

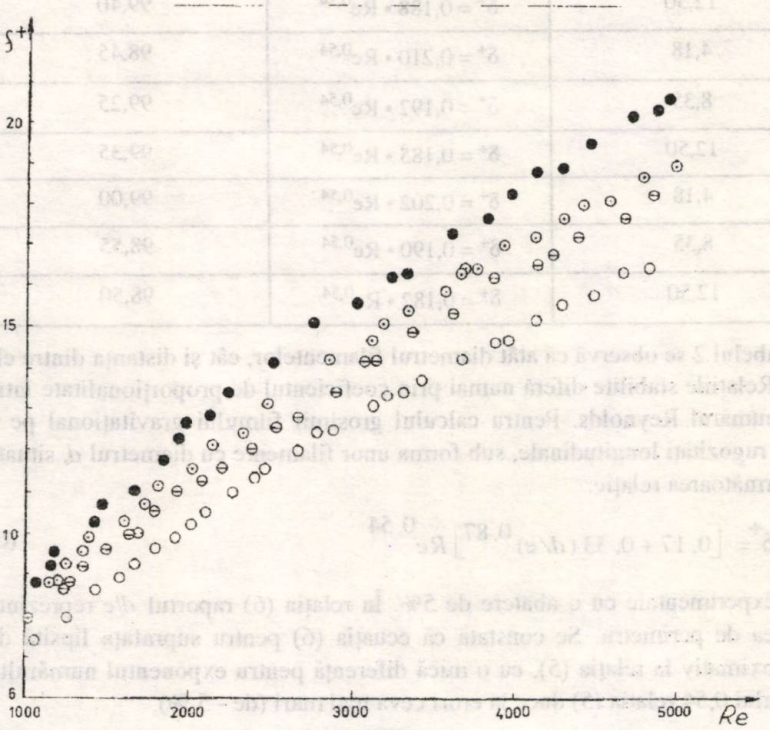


Fig.6. Dependența grosimii reduse de numărul Reynolds pentru tubul prevăzut cu rugozități de 0,4 mm:
O - tub neted; ◍ -e= 8,35 mm;
Θ-e= 12,5 mm; ● -e= 4,18 mm;

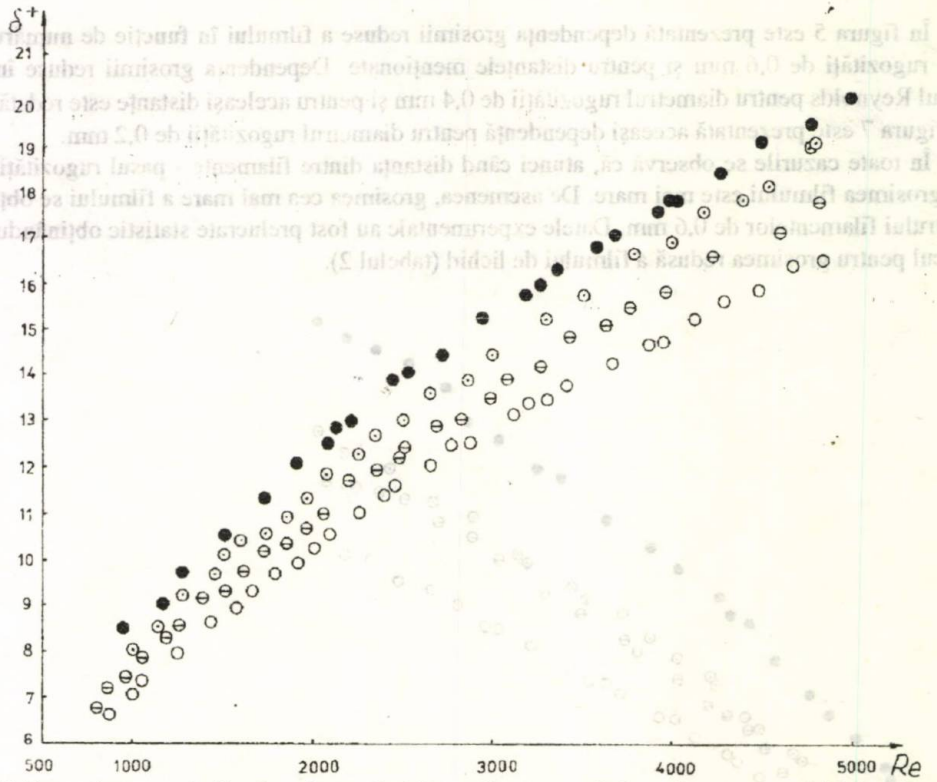


Fig.7. Dependența grosimii reduse de numărul Reynolds pentru tubul prevăzut cu rugozități de 0,2 mm: O - tub neted; Θ-e= 12,5mm; ◐ -e= 8,35 mm; ● -e= 4,18 mm

Tabelul 2

Diametrul filamentului, mm	Pasul, mm	Relația de calcul	Coeficient de corelație, %
0,6	4,18	$\delta^+ = 0,225 \cdot Re^{0,54}$	99,17
	8,35	$\delta^+ = 0,195 \cdot Re^{0,54}$	99,31
	12,50	$\delta^+ = 0,188 \cdot Re^{0,54}$	99,40
0,4	4,18	$\delta^+ = 0,210 \cdot Re^{0,54}$	98,45
	8,35	$\delta^+ = 0,192 \cdot Re^{0,54}$	99,25
	12,50	$\delta^+ = 0,185 \cdot Re^{0,54}$	99,35
0,2	4,18	$\delta^+ = 0,202 \cdot Re^{0,54}$	99,00
	8,35	$\delta^+ = 0,190 \cdot Re^{0,54}$	98,55
	12,50	$\delta^+ = 0,182 \cdot Re^{0,54}$	98,50

Din figurile 5,6,7 și din tabelul 2 se observă că atât diametrul filamentelor, cât și distanța dintre ele influențează grosimea filmului. Relațiile stabilite diferă numai prin coeficientul de proporționalitate între grosimea adimensională δ^+ și numărul Reynolds. Pentru calculul grosimii filmului gravitațional pe o suprafață verticală, prevăzută cu rugozități longitudinale, sub forma unor filamente cu diametrul *d*, situate la distanța (pasul) *e* s-a obținut următoarea relație:

$$\delta^+ = \left[0,17 + 0,33\,(d/e)^{0,87}\right] Re^{0,54} \qquad (6)$$

Relația corelează datele experimentale cu o abatere de 5%. În relația (6) raportul *d*/*e* reprezintă numărul de filamente pe unitatea de perimetru. Se constată că ecuația (6) pentru suprafața lipsită de rugozitate (*d*/*e*=0) se reduce aproximativ la relația (5), cu o mică diferență pentru exponentul numărului Reynolds. Cu valoarea exponentului 0,54 relația (5) duce la erori ceva mai mari (de - 5 %).

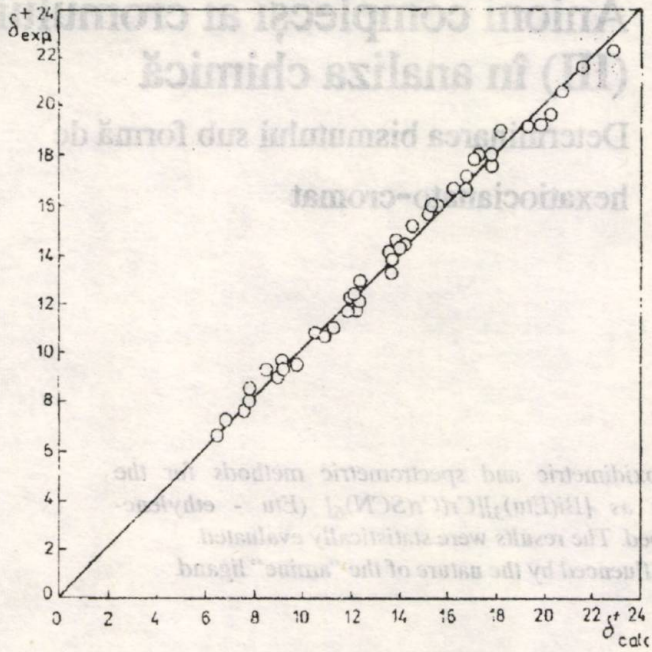


Fig.8. Abaterea valorilor experimentale față de valorile calculate cu relația (6)

În figura 8 este prezentată abaterea valorilor δ^+ experimentale față de valorile calculate cu relația (6). Datele experimentale au fost obținute la numere Reynolds diferite și pentru rugozități de diametre diferite, situate la distanțe diferite. Pe figură a fost trecut un număr relativ mic de puncte experimentale, datorită suprapunerii valorilor.

Concluzii

Rezultatele experimentale obținute la curgerea apei distilate în film subțire pe un tub cu diametrul de 32 mm, lung de 2285 mm neted și cu rugozități longitudinale ordonate, la numere Reynolds cuprinse între 500 și 5000 și temperaturi cuprinse între 20 și 30°C, demonstrează influența rugozităților create artificial asupra grosimii filmului de lichid. Investigații anterioare [4-8] au pus în evidență influențe similare asupra curgerii lichidelor în film și pentru alte tipuri de rugozități. Prelucrând datele experimentale obținute la curgerea în film pe suprafețe verticale cu rugozități constând în filamente metalice inoxidabile cu diametre de 0,2, 0,4 și 0,6 mm, dispuse longitudinal la distanțe de 4,18;8,35 și 12,5 mm s-a propus pentru calculul grosimii filmului de lichid relația (6).

Relația pune în evidență influența diametrului filamentelor folosite ca rugozități și a distanței dintre acestea asupra grosimii filmului de lichid. Abaterea datelor experimentale de la această relație este de ± 5%.

Notații

d - diametrul filamentului, m;
e - distanța dintre filamente (pasul), m;
g - accelerația gravitațională, m s^{-2};
Re - numărul Reynolds, $Re = 4\Gamma/\eta$;
δ - grosimea filmului de lichid, m;
δ^+ - grosimea redusă a filmului ($\delta^+ = \delta/\upsilon_z$);
υ_z - lungimea caracteristică [$\upsilon_z = (\eta^2/\rho^2 \cdot g)^{0.333}$], m;
η - viscozitatea dinamică a lichidului, Pa s;
ρ - densitatea lichidului, kg m^{-3};
Γ - debitul masic de lichid pe unitatea de perimetru udat, kg $m^{-1}s^{-1}$.

Bibliografie

1. ARAGAKI,T., NAKAYAMA,S., SUZUKI,M. și TOYAMA, S., Int.Chem.Eng., **27**, nr.2, 1987, p.326
2. BRAUNER,N., Chem.Eng.Sci., **42**, nr.2, 1987, p. 265
3. BRONIARZ,L., Inzyneria chemiczna i procesowa, **2**, 1991, p.227
4. DAVIES,J.,T. și WARNER, K.,V.,Chem.Eng.Sci., **24**, 1969, 231
5. KOZIOL,K. și BRONIARZ,L., Int.Chem.Eng., **20**, nr.1, 1980, p.143
6. MAKAROV,B.A., VOINOV,N.A. și NICOLAEV, N.A.,Teor.osn.him.tehn., **24**, nr.4, 1990, p.442
7.SĂVEANU,T., IBĂNESCU,I. și VASILIU,M., Studii și Cercetări Științifice, Ed. Academiei R.P.Române, **1**, 1960, p.149
8. SĂVEANU,T., IBĂNESCU,I. și VASILIU,M., Bul. I.P. Iași, nr.3-4, 1962, p.129
9. SĂVEANU, T. și IBĂNESCU,I., Bul.I.P.Iași, nr.1-2,1964, p.139

Intrat în redacție : 28 IX 1992

ION GĂNESCU
OLIMPIA RUSU
MIHAELA MUREŞEANU
LIVIU CHIRIGIU

Anioni complecşi ai cromului (III) în analiza chimică

Determinarea bismutului sub formă de hexatiocianato-cromat

C.Z.: 545. 1 : 546. 87

Some new gravimetric, oxidimetric and spectrometric methods for the determination of bismuth as [Bi(Etu)$_3$][Cr(Cr(SCN)$_6$] (Etu - ethylene-thiourea) have been described. The results were statistically evaluated. The methods accuracy is influenced by the nature of the "amine" ligand.

Ionul de Bi^{3+} nu este un ion tipic cu proprietăţi de complexare faţă de alţi ioni de metale tranziţionale; pentru acest metal nu sunt caracteristici complecşii clasici şi chelaţi cu atomi donori de oxigen şi azot. Câţiva liganzi cu atomi donori de sulf, ca de exemplu ditizona [1], tiocarbamida, tiocarbamaţii [2], tionalida [3], mercaptobenztiazolul [4] etc., sunt convenabili pentru complexarea bismutului trivalent.

În mod analog cu o serie de metale tranziţionale, ca de exemplu: Fe(III), Mo(III), V(III), Cr(III), Pt(II) şi Pt(IV), Bi(III) formează tiocianato-complecşi de tipul $Bi(SCN)_x$ (x = 1,2, ..., 6). În prezenţa apei aceşti complecşi iau parte la procese de hidroliză ce au loc succesiv [5,6]. În prezenţa unor diamine heterociclice (*o*-fenantrolina sau 2,2'-dipiridilul), tiocianul (SCN^-), precipită Bi^{3+} sub formă de $[Bi(o\text{-fen.})_2](SCN)_3$ respectiv $[Bi(dip.)_2](SCN)_3$ [7].Aceste combinaţii au fost utilizate la determinarea gravimetrică a acestui metal.

S-a observat că sarea lui Reinecke: $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ şi combinaţiile sale analoage de tipul $NH_4[Cr(SCN)_4(Amină)_2]$ (Amină = anilina, alchilanilina, piridina, morfolina, imidazolul sau chiar fosfinele terţiare), precipită Bi^{3+} sub formă de săruri complexe de tipul $Bi[Cr(SCN)_4(Amină)_2]_3$ [8-12]. Precipitatele roşii-violacee sunt greu solubile în apă. Solubilitatea acestora poate să fie micşorată considerabil prin complexarea ionilor de Bi^{3+} hidrataţi.

Pentru acest scop se poate folosi tioureea şi derivaţii ei de substituţie, ca de exemplu N-metil ..., N-etil..., etilen-tioureea etc.

Sarea complexă de tipul $[Bi(Etu)_3][Cr(SCN)_6]$ are compoziţie bine determinată, o stabilitate termică considerabilă pentru a fi utilizată în scopuri gravimetrice. Ea se dizolvă bine în solvenţi organici ca: acetonă, D.M.F., T.H.F. etc.) rezultând soluţii roşii-violacee (utilizate pentru determinări spectrometrice).

Conţinutul înalt în SCN^- al complexului menţionat, ca şi avantajul stoichiometriei de reacţie a permis elaborarea unor metode oxidimetrice pentru determinarea bismutului.

Partea experimentală

1. Prepararea reactivului $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 3H_2O$ s-a făcut după metoda Roesler [13], pornind de la alaun cromic $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ şi tiocianat de potasiu, KSCN.

Pentru prepararea complexului de $[Bi(Etu)_3][Cr(SCN)_6]$ s-au folosit 10 milimoli de $Bi(NO_3)_3$ în 100 ml soluţie HNO_3 2N, peste care se adaugă 50 milimoli etilentiouree; complexul de $[Bi(Etu)_3]^{3+}$ solubil şi de culoare galbenă se precipită apoi cu un exces de soluţie apoasă de hexatiocianato-cromat(III)

Prof.dr.chim.ION GĂNESCU, chim. OLIMPIA RUSU, chim. MIHAELA MUREŞEANU, chim. LIVIU CHIRIGIU, Universitatea Craiova. Facultatea de Ştiinţe

de potasiu 3%. După 10-15 min. se filtrează precipitatul la trompă de apă și se spală până ce filtratul curge incolor. Precipitatul obținut se lasă apoi să se usuce la aer. După uscare complexul a fost supus analizei și s-au obținut rezultatele:

% Bi+Cr calculat 28,49 și găsit 28,38;
% S calculat 21,00 și găsit 20,93;
% N calculat 15,25 și găsit 15,18.
% Bi+Cr s-a determinat ca sumă de oxizi: $Bi_2O_3+Cr_2O_3$.
% S s-a determinat ca și $BaSO_4$.
% N s-a determinat prin combustie (gazvolumetric).

Determinarea gravimetrică a bismutului sub formă de $[Bi(Etu)_3][Cr(SCN)_6]$

2 - 27 mg Bi^{3+} în 25 - 30 HNO_3 1,5-2N peste care se adaugă un mic exces de soluție alcoolică 2% de etilentiouree (Etu), când se formează un complex solubil de culoare galbenă. Complexul respectiv se precipită cu 10-15 ml soluție 3% $K_3[Cr(SCN)_6]$. După o ședere de 15-20 min. se filtrează precipitatul roșu-violaceu format, se spală de 3-4 ori cu câte 10 - 15 ml apă, timp în care filtratul curge incolor, se usucă în etuvă la 110°C și se cântărește (factorul gravimetric pentru determinarea bismutului (f) este $f = 0,2282$). Datele analitice sunt prezentate în tabelul 1.

Determinarea oxidimetrică a bismutului

Se completează cu un exces de etilentiouree, respectiv tiouree 2 - 20 mg Bi^{3+} în 25 - 50 ml HNO_3 1,5-2 N, apoi se tratează cu 10 -15 ml soluție apoasă de $K_3[Cr(SCN)_6]$3%. Precipitatul, care se formează, se filtrează pe o hârtie de filtru, se spală până ce filtratul curge incolor, după care se aduce hârtia de filtru cu precipitatul într-un pahar Berzelius formă înaltă de 300 - 500 ml, unde se tratează cu 10 ml NaOH 5% și 10 ml H_2O spălând pâlnia de filtrare. Se fierbe paharul pe sită la bec, timp în care complexul se descompune cu formarea de $Cr(OH)_3$ verde. Se distruge precipitatul de $Cr(OH)_3$ cu HCl, astfel ca normalitatea acestuia să fie de 1,7 - 2 N. Se adaugă apoi 5 ml CCl_4 și 10 picături soluție ICI [14] și apoi se titrează cu $KMnO_4$ 0,1 N, respectiv KIO_3 0,1 N. La punctul de echivalență soluția violetă de CCl_4 se decolorează, fiind vorba de o titrare cu punctul final extras.

Datele experimentale și interpretarea statistică a acestora [15,16] sunt trecute în tabelele 2 - 4.

Tabelul 1

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A Bi^{3+} SUB FORMĂ DE $[Bi(Etu)_3][Cr(SCN)_6]$ ȘI INTERPRETAREA STATISTICĂ A DATELOR EXPERIMENTALE

Nr. ctr.	X, mg Bi^{3+} luat	Y, mg Bi^{3+} găsit	X^2	Y^2	$X \cdot Y$	$(X+Y)^2$
1	1,723	1,721	2,968729	2,961841	2,965283	11,861136
2	3,446	3,441	11,874916	11,840481	11,857686	47,430769
3	5,169	5,173	26,718561	26,759929	26,739237	106,956964
4	6,892	6,888	47,499664	47,444544	47,472096	189,888400
5	8,616	8,610	74,235456	74,132100	74,183760	296,735076
6	13,784	13,780	189,998656	189,888400	189,943520	759,774096
7	17,230	17,234	296,872900	297,010756	296,941820	1187,767296
$\sum X = 56,860$		$\sum Y = 56,847$	$\sum X^2 = 650,168882$	$\sum Y^2 = 650,038051$	$\sum XY = 650,103402$	$\sum (X+Y)^2 = 2600,413737$
$\bar{X} = 8,12285$		$\bar{Y} = 8,12100$	$\partial_x = 5,186565$	$\partial_y = 5,187671$	$r = 0,99999744$	Factorul gravimetric = 0,2282

Tabelul 2

DETERMINAREA PERMANGANOMETRICĂ A Bi^{3+} SUB FORMĂ $[Bi(Etu)_3][Cr(SCN)_6]$ ȘI INTERPRETAREA STATISTICĂ A DATELOR EXPERIMENTALE

Nr. ctr.	X, mg Bi^{3+} luat	ml $KMnO_4$ 0,1N consumat	ml HCl conc. calculat pt. 2N	Y, mg Bi^{3+} găsit	X^2	Y^2	$X \cdot Y$	$(X+Y)^2$
1	1,723	2,980	4,54	1,730	2,968729	2,992900	2,980790	11,923209
2	3,446	5,980	5,13	3,471	11,874916	12,047841	11,961066	47,844889
3	5,169	8,900	5,72	5,166	26,718561	26,687556	26,703054	106,812225
4	8,616	14,850	6,89	8,620	74,235456	74,304400	74,269920	297,079696
5	12,062	20,785	8,07	12,065	145,491844	145,578703	145,535267	582,141081
6	17,230	29,680	9,83	17,229	296,941824	296,838441	296,890128	1187,560521
7	20,678	35,630	11,03	20,683	427,579684	427,786489	427,683074	1710,732321
ΣX=68.926				ΣY=68.9646	ΣX^2=985.811014	ΣY^2=986.236304	$\Sigma X \cdot Y$=986.023299	$\Sigma(X+Y)^2$=3944.093943

1 ml $KMnO_4$ 0,1N este echivalent cu 0,5805 mg Bi $\overline{X}$ = 9,8465714; $\overline{Y}$ = 9,8520857;
∂_x= 6,6238339; ∂_y= 6,6202198; r = 0,9999928

Verificare: $\Sigma(X+Y)^2 = \Sigma X^2 + \Sigma Y^2 + 2\Sigma X \cdot Y$ = 985.811014+986.2363304+2·986.0232992=3944.093943

Tabelul 3

DETERMINAREA BROMATOMETRICĂ A Bi^{3+} SUB FORMĂ DE $[Bi(Etu)_3][Cr(SCN)_6]$ ȘI INTERPRETAREA STATISTICĂ A DATELOR EXPERIMENTALE

Nr. ctr.	X, mg Bi^{3+} luat	ml $KBrO_3$ 0,1N consumat	ml HCl conc. calculat pt. 0,1N	Y, mg Bi^{3+} găsit	X^2	Y^2	$X \cdot Y$	$(X+Y)^2$
1	1,723	3,020	4,54	1,790	2,968729	3,96010	3,42877	13,786369
2	3,446	5,970	5,13	3,460	11,874916	11,97160	11,92316	47,692836
3	5,169	8,970	5,72	5,190	26,718561	26,93610	26,82711	107,308881
4	8,616	14,860	6,89	6,820	74,235456	74,30440	74,26992	297,079696
5	12,062	20,810	8,07	12,081	145,491844	145,92640	145,70896	582,836164
6	17,232	29,720	9,83	17,251	296,941824	297,56250	297,25200	1189,008324
7	20,678	35,610	11,01	20,690	427,579684	428,07610	427,82782	1711,311424
ΣX=68.926				ΣY=69.28	ΣX^2=985.811014	ΣY^2=988,73720	$\Sigma X \cdot Y$=987,23774	$\Sigma(X+Y)^2$=3949.023694

1 ml $KBrO_3$ 0,1N este echivalent cu 0,5805 mg Bismut $\overline{X}$ = 9,8465714; $\overline{Y}$ = 9,8971428;
∂_x= 6,6228349; ∂_y= 6,5798734; r = 0,999932

Verificare: $\Sigma(X+Y)^2 = \Sigma X^2 + \Sigma Y^2 + 2\Sigma X \cdot Y$ = 3949,023694

Tabelul 4

DOTAREA IODATOMETRICĂ A Bi^{3+} SUB FORMĂ DE $[Bi(Etu)_3][Cr(SCN)_6]$ ȘI INTERPRETAREA STATISTICĂ A DATELOR EXPERIMENTALE

Nr. ctr.	X, mg Bi^{3+} luat	ml KIO_3 0,1N consumat	ml HCl conc. calculat pt. 2N	Y, mg Bi^{3+} găsit	X^2	Y^2	$X \cdot Y$	$(X+Y)^2$
1	1,723	2,980	4,54	1,730	2,968729	2,992900	2,980790	11,923209
2	3,446	5,980	5,13	3,470	11,874916	12,047841	11,961066	17,844889
3	5,169	8,900	5,72	5,166	26,718561	26,687555	26,703054	106,812225
4	6,892	11,880	6,31	6,898	47,499664	47,554816	47,527232	190,108944
5	10,338	17,840	7,48	10,356	106,874244	107,246736	107,060328	482,241636
6	13,784	23,750	8,66	13,784	189,998656	189,995899	189,997277	759,989110
7	17,230	29,670	9,83	17,223	296,872900	296,631729	296,752290	1187,009209
ΣX=58,582				ΣY=58,626	ΣX^2=682,80767	ΣY^2=683,157477	$\Sigma X \cdot Y$=682,9820376	$\Sigma(X+Y)^2$=2731,929222

1 ml KIO_3 0,1N este echivalent cu 0,5805 mg Bismut $\overline{X}$ = 9,8465714; $\overline{Y}$ = 9,8520857;
∂_x= 5,2446337; ∂_y= 5,239842; r = 0,99999843

Verificare: $\Sigma(X+Y)^2 = \Sigma X^2 + \Sigma Y^2 + 2\Sigma X \cdot Y = 2731.929222$

Relațiile redox care au loc la titrare sunt următoarele:

$$5\ SCN^- + 6\ MnO_4^- + 13\ H^+ \rightarrow 6\ Mn^{2+} + 5\ SO_4^{2-} + 5\ HCN + 4\ H_2O;$$
$$2\ SCN^- + 3\ IO_3^- + 4\ H^+ \rightarrow 2\ SO_4^{2+} + 3\ I^+ + 2\ HCN + H_2O;$$
$$2\ SCN^- + 3\ BrO_3^- + 4\ H^+ \rightarrow 2\ SO_4^{2-} + 3\ Br^+ + 2\ HCN + H_2O;$$

Determinarea spectrometrică a bismutului

1,5 - 11 mg Bi^{3+} în 20 - 25 ml HNO_3 1,5 - 2 N se complexează cu un exces de etilentiouree, după care se precipită complexul format cu $K_3[Cr(SCN)_6]$ 3% ca și în cazul determinărilor volumetrice. Precipitatul se filtrează pe un creuzet filtrant G_4, apoi se dizolvă în acetonă. Soluția roșu-violacee se adaugă într-un balon cotat de 25 ml completându-se cu acetonă până la semn. Se citește absorbanța soluției la 545-550 nm. Soluțiile urmează legea Lambert-Beer în domeniul de concentrație 0,04564 - 0,4564. Coeficientul molar de extincție al complexului $[Bi(Etu)_3][Cr(SCN)_6]$ în acetonă este: ε=892,56 $mol^{-1}cm^{-1}$.

Curba de calibrare a acestui complex este prezentată în figura 1, iar prelucrarea statistică a datelor spectrometrice este prezentată în tabelul 5.

Ecuațiile, care redau cel mai bine dependența dintre absorbanță și concentrația bismutului din probe (mg) deduse dintr-o analiză de regresie lineară, sunt:

$$X - \overline{Y} = r\frac{\partial x}{\partial y}(X - \overline{Y}) \quad \text{, respectiv} \quad X - \overline{X} = r\frac{\partial x}{\partial y}(Y - \overline{Y})$$

Din cele două ecuații se calculează ecuațiile celor două drepte și anume:

$$Y = 0{,}01751244 \cdot X + 0{,}004999313, \text{ respectiv } X = 57{,}10226559 \cdot Y + 0{,}285472339$$

Aceste ecuații reprezintă două drepte, care sunt redate în figura 1. Deoarece unghiul dintre cele două drepte este foarte mic, înseamnă că este vorba de o dependență lineară dintre absorbanță (A) și concentrație, lucru pus în evidență și de faptul că coeficientul de corelare r este mic și foarte aproape de valoarea 1 (în cazul de față r = 0,99993665).

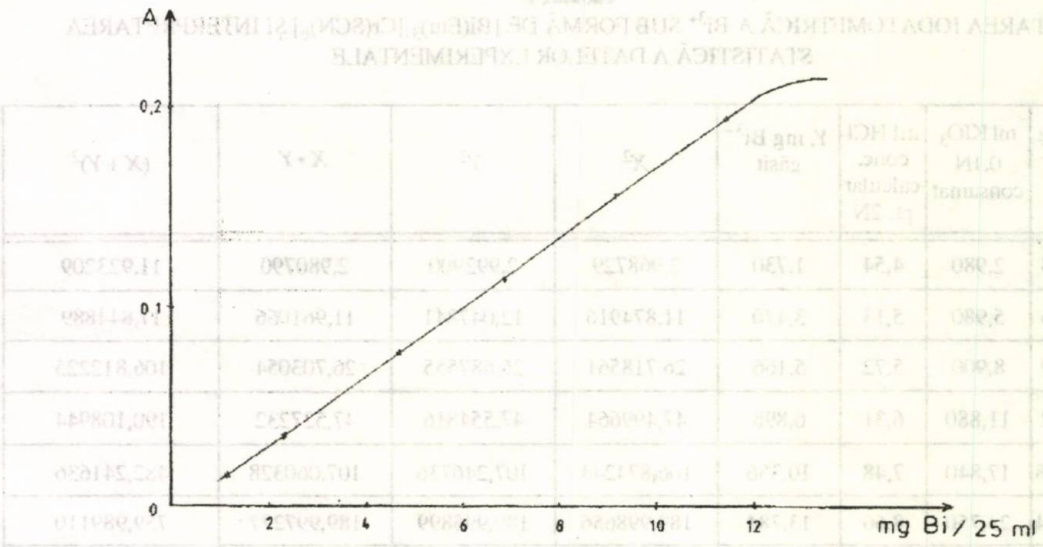


Fig.1

Tabelul 5

PRELUCRAREA STATISTICĂ A DATELOR SPECTROSCOPICE OBȚINUTE LA DETERMINAREA Bi^{3+} SUB FORMĂ DE $[Bi(Etu)_3][Cr(SCN)_6]$

Nr. ctr.	X, mg Bi^{3+} din probă	X^2	Y, Absorbanța (550 nm)	Y^2	$X \cdot Y$	$(X+Y)^2$
1	1,141	1,301881	0,015	0,000225	0,017115	1,336336
2	2,282	5,207524	0,035	0,001225	0,079870	5,368489
3	3,423	11,716929	0,055	0,003025	0,188265	12,096484
4	4,564	20,830096	0,075	0,005625	0,342300	21,520321
5	5,705	32,547025	0,095	0,009025	0,541975	33,640000
6	6,846	46,867716	0,115	0,013225	0,787290	48,455521
7	7,987	63,792169	0,134	0,017956	1,070258	65,950641
8	9,128	83,320384	0,155	0,024025	1,414840	86,174089
9	10,269	105,452361	0,175	0,030625	1,797075	109,077136
10	11,410	130,188100	0,195	0,038025	2,224950	134,676025
ΣX=62,755		ΣX^2=501.22485	ΣY=1.049	ΣY^2=0.142981	$\Sigma X \cdot Y$=8.463938	$\Sigma(X+Y)^2$=518.295042

Expresia matematică cu ajutorul căreia se calculează r este:

$$r = \frac{\left[\frac{1}{n}\sum X \cdot Y\right] - \bar{X} \cdot \bar{Y}}{\partial x \cdot \partial y}$$

unde ∂_x și ∂_y reprezintă abaterile standard, care se calculează și ele cu ajutorul relațiilor:

$$\partial x = \sqrt{\frac{\sum X^2}{n} - \bar{X}^2} \quad \text{, respectiv} \quad \partial y = \sqrt{\frac{\sum Y^2}{n} - \bar{Y}^2}$$

unde n reprezintă numărul de determinări.

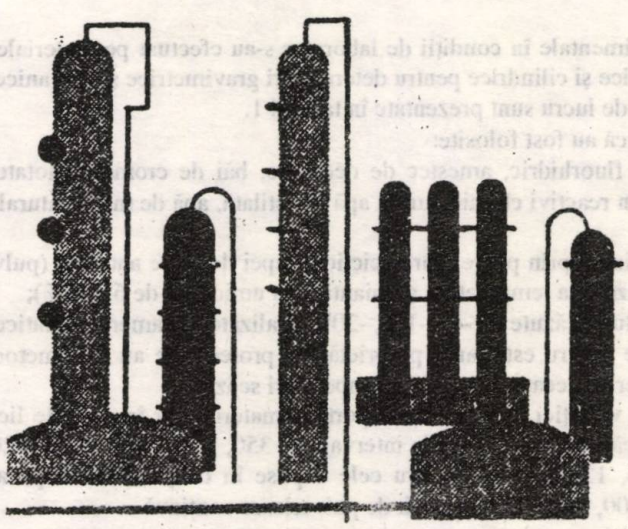
Concluzii :

- S-au elaborat trei metode noi de determinare a bismutului sub formă de $[Bi(Etu)_3][Cr(SCN)_6]$;
- Prelucrarea statistică a rezultatelor experimentale, aplicând metoda regresiei lineare pentru determinarea bismutului, a dus la concluzia că metodele elaborate sunt suficient de exacte şi nu sunt afectate de erori sistematice, comparativ cu alte metode întâlnite în literatură şi sunt reproductibile;
- S-a constatat că ionii altor metale tranziţionale şi grele nu se complexează în mediu acid cu Etu, fapt ce dă posibilitatea determinării Bi^{3+} în prezenţa ionilor de Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Th^{4+}, U^{6+} care nu interferează cu ionul de Bi^{3+}.

Bibliografie

1. NIELSCHE,W. şi BÖLTZ,W., Z. Analyt. Chem., **142**, 1954, p. 321
2. ASMUS,E. şi MORSEC,G.,Z. Analyt. Chem.,**225**, 1967, p. 252
3. BERG, R. şi ROEBLING,W., Z. Analyt. Chem.,**48**, 1935, p. 597
4. SPACU,G. şi KURAS,M., Z. Analyt. Chem.,**104**, 1936, p.88
5. KINGERY,W.D. şi HUME,D.N., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 2393
6. RÖZYCKI,C. şi MORSJAN, J., Chem. Anal. (Warsaw), **15**, 1970, p. 391
7. GREGORROWITZ, Z., KLIMA, E., SILVA,E. şi BUHL,F., Z. Analyt. Chem.,**214**, 1965, p. 25
8. GĂNESCU,I. şi CHIRIGIU,L., Rev.Chim.(Bucureşti), **44**, nr.5, 1993, p.469
9. GĂNESCU,I., VÁRHELYI, Cs. şi OPRESCU,D., J.Inorg. Nucl.Chem., **37**, 1975, p. 324
10. GĂNESCU,I., Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **12**, 1967, p.103
11. GĂNESCU,I., VÁRHELYI, Cs. şi BOBOC,L., Monatshefte Chem. (Wien), **106**, 1975, p.1071
12. GĂNESCU,I., BOROŞ,M., PAPA,I. şi PREDA,M., Z. Anorg. Allg. Chem., **547**, 1987, p. 225
13. ROESLER,J., Liebigs Ann.Chem., **141**, 1867, p.189
14. DESMUCH,G. şi JOSCHI,M., J.Analyt. Chem., **142**, 1969, p.275
15. STEINBACH,M., Prelucrarea statistică în medicină şi biologie, Ed.Academiei, Bucureşti, 1961, p. 233
16. BATUNER,L., POZIN,M., Metode matematice în tehnică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1956, p. 486

Intrat în redacţie: 26 I 1994



ECATERINA VASILESCU
PAULA DROB

Materiale anticorosive rezistente în medii industriale

C.Z.: 620. 193

The paper studied the chemical resistance, under laboratory conditions (i.e.hydrofluoric acid, pickling mixture, various concentrations chromium-plating baths, sea water, salty fog, low temperature tests), as well as under natural or industrial conditions, for 4 types of reinforced polyesters (i.e. 484T terephthalic, 495D and 495E bisphenolic, 450 H (ortho-phthalic), Grafinert - type impregnated graphite and pourable sealing compound R2. Based upon the experimental results, the concentration, temperature and time range was established, therefore the respective anticorrosion materials utilization field.

Necesitatea şi importanţa sistemelor de protecţie anticorosivă rezultă pe de o parte din pagubele mari provocate de mediile corosive construcţiilor şi instalaţiilor industriale, cât şi din numărul considerabil de mare al cercetărilor în acest domeniu.

Materialele protectoare sunt folosite ca materiale anticorosive, atât pentru bunele lor proprietăţi mecanice, a rezistenţei la atacul chimic, uşurinţei de aplicare, cât şi preţului de cost scăzut [1-4].

În această lucrare sunt prezentate rezultatele privind comportarea în diverse medii corosive a unor materiale anticorosive indigene, în condiţii de laborator şi industriale.

Materialele anticorosive au fost realizate din :

- poliesteri armaţi tip: tereftalic 484T (armat cu electrotex A), bisfenolic 495D (armat cu fibre de sticlă stratimat), 495DE (armare dublă cu fibre de sticlă stratimat şi electrotex A), ortoftalic 450H (armat cu fibre de sticlă stratimat);
- grafit impregnat tip Grafinert;
- masă de turnare R2.

Teste de rezistenţă chimică în condiţii de laborator

Partea experimentală

Încercările experimentale în condiţii de laborator s-au efectuat pe materiale simple, din care s-au tăiat probe paralelipipedice şi cilindrice pentru determinări gravimetrice şi mecanice.

Mediile corosive de lucru sunt prezentate în tabelul 1.

Se poate observa că au fost folosite:

- soluţii de acid fluorhidric, amestec de decapare, băi de cromare (notate I, II, III) de diferite concentraţii preparate din reactivi chimic puri şi apă bidistilată, apă de mare naturală, toate la temperatura ambiantă şi 40°C:
- ceaţă salină obţinută prin pulverizarea ciclică a apei de mare naturală (pulverizare timp de 7 h la 40°C şi 17 h fără pulverizare la temperatura ambiantă şi la umiditate de 65-75%);
- teste la temperaturi scăzute de -4°, -12°, -20°C realizate în camere climatice.

Metodele folosite pentru estimarea proprietăţilor protectoare au fost metoda imersiei în mediile lichide şi metoda expunerii în ceaţă salină şi la temperaturi scăzute.

Pentru urmărirea variaţiei în timp a comportării materialelor în mediile lichide şi la temperaturi scăzute s-au făcut verificări experimentale la intervale de 350, 700, 1400, 2100, 4200, 8400 h (echivalent cu 2 săptămâni, 1, 3, 6, 12 luni), iar pentru cele expuse în ceaţă salină după aceleaşi intervale care corespund la 100, 200, 300, 600, 1200, 2400 h de pulverizare continuă.

Chim. ECATERINA VASILESCU, chim. PAULA DROB, Academia Română. Institutul de Chimie Fizică Bucureşti

Tabelul 1

MEDIILE COROSIVE UTILIZATE ÎN CONDIȚII DE LABORATOR

Mediu	Temperatura, ^0C
HF 5%, 30%	23, 40
Amestec de decapare: 100 ml HNO_3 (d=1,31), 30 ml HF 40%, 870 ml H_2O	23, 40
Băi de cromare: I - 100 g/l CrO_3, 20 g/l H_2SO_4 II - 250 g/l CrO_3, 2,5 g/l H_2SO_4 III - 400 g/l CrO_3, 4 g/l H_2SO_4	 23, 40 23, 40 23, 40
Apă de mare naturală	23,40
Ceață salină	40
Teste la temperaturi scăzute	-4, -12, -20

Aprecierea capacității protectoare a avut în vedere criterii calitative (observații vizuale) și cantitative (modificarea procentuală a greutății, a pierderii în greutate, a absorbției de lichid [5,6], a rezistenței la compresiune și încovoiere [7,8] și modificarea durității).

Capacitatea protectoare a materialelor studiate a fost estimată ca fiind corespunzătoare (C), satisfăcătoare (S) și necorespunzătoare (N).

Rezultate experimentale

În tabelul 2 se prezintă capacitatea protectoare a materialelor studiate, după 8400 h (12 luni) de experimentare în condiții de laborator.

Tabelul 2

CAPACITATEA PROTECTOARE A MATERIALELOR STUDIATE, ÎN CONDIȚII DE LABORATOR, TIMP DE 12 LUNI

Mediu corosiv	Temperatura, ^0C	Material anticorosiv					
		poliesteri armați				Grafinert	masă de turnare R2
		484T	495D	495DE	450H		
HF 5%	23 40	C C*	- -	N N	- -	C S	N N
HF 30%	23 40	C S*	- -	N N	- -	S N	N N
Amestec de decapare	23 40	C C	- -	N N	- -	C N	C N
Băi de cromare I	23 40	S* N	C N	N N	C C	C N	C C
Băi de cromare II	23 40	N N	N N	N N	C C*	C* N	C* N
Băi de cromare III	23 40	N N	N N	N N	S* N	S* N	N N
Apă de mare	23 40	C C	C C	C C	C C	C C	C C
Ceață salină	40	C	C	C*	C	C	C
Teste la temperaturi scăzute	-4 -12 -20	C C C	C C C	C* N N	C C C	C C C	C C C

C - corespunzător; S - satisfăcător; N - necorespunzător; * - 6 luni

Din acest tabel rezultă că rezistența chimică a acestor materiale a fost definită în funcție de mediul corosiv, domeniul de temperaturi și de concentrații și a perioadei de timp în care acestea sunt eficiente.

Materialele prezintă o comportare diferențiată, unele fiind corespunzătoare, altele satisfăcătoare sau necorespunzătoare, după cum urmează:

- în acid fluorhidric posedă bună rezistență chimică poliesterul tereftalic 484T și Grafinertul, cu excepția concentrației de 30% la temperatura de 40°C;
- în amestecul de decapare rezistă până la inclusiv 40°C poliesterul tereftalic 484T;
- în băile de cromare tip I și II are bună rezistență chimică poliesterul ortoftalic 450H, iar în baia de cromare tip III nu rezistă nici unul din materialele studiate;
- în apă de mare și ceață salină toate materialele prezintă bună rezistență chimică cu excepția poliesterului bisfenolic 495DE, care în ceață salină rezistă numai 6 luni;
- la temperaturi scăzute, de asemenea, toate materialele posedă bună rezistență până la -20°C inclusiv cu excepția poliesterului bisfenolic 495DE, care rezistă numai la -4°C timp de 6 luni.

Teste de rezistență chimică în condiții naturale

Partea experimentală

În condiții naturale testele s-au efectuat pe aceleași materiale ca în cazul testelor de laborator.Mediile în care s-au expus probele sunt prezentate în tabelul 3.

Rezultă că s-au ales condițiile de exploatare "in situ":

- medii naturale: climat marin (apa și atmosfera Mării Negre), mediul urban (București);
- medii industriale: atmosferă industrială cu clor gazos; atmosferă industrială cu bioxid de sulf, trioxid de sulf, vapori de acid sulfuric; atmosferă industrială cu oxid și bioxid de carbon, bioxid și trioxid de sulf, praf de cărbune, produse de la distilarea cărbunelui, naftalină, gudroane, hidrocarburi, sulfat de amoniu; coloană de răcire gaze cu picături de acid sulfuros și sulfuric cu 14% bioxid de sulf.

Urmărirea variației în timp a comportării materialelor s-a efectuat după intervale de 1, 3, 6, 12, 24 luni de expunere.

Tabelul 3

MEDIILE NATURALE ȘI INDUSTRIALE UTILIZATE PENTRU EXPUNERILE "IN SITU "

Mediu	Temperatura, ^0C
Mediu marin (apa și atmosfera Mării Negre)	ambiantă
Atmosferă urbană (București)	ambiantă
Atmosferă industrială cu Cl_2 gazos la umiditate 70-80%	ambiantă
Atmosferă industrială cu SO_2, SO_3, vapori de H_2SO_4 la umiditate 70-80%	ambiantă
Atmosferă industrială cu CO, CO_2, SO_2, SO_3, praf de cărbune, produse de la distilarea cărbunelui, naftalină, gudroane, hidrocarburi, sulfat de amoniu la umiditate 70-80% până la 100%	ambiantă
Coloană de răcire gaze cu picături de H_2SO_3 și H_2SO_4 cu 14% SO_2	70-80

Rezultate experimentale

În tabelul 4 sunt prezentate rezultatele testelor în condiții naturale și industriale după 24 luni (2 ani) de experimentare.

Se poate observa că toate materialele prezintă bună rezistență chimică.

Tabelul 4

CAPACITATEA PROTECTOARE A MATERIALELOR STUDIATE, ÎN MEDII NATURALE ŞI INDUSTRIALE, TIMP DE 24 LUNI

Mediu corosiv	Temperatura, ^0C	Material anticorosiv					
		poliesteri armaţi				Grafinert	masă de turnare R2
		484T	495D	495DE	450H		
Apa Mării Negre	Ambiantă	C	C	C	C	C	C
Atmosferă marină	Ambiantă	C	C	C	C	C	C
Atmosferă urbană	Ambiantă	C	C	C	C	C	C
Atmosferă industrială cu Cl_2 gazos	Ambiantă	C	C	C	C	C	C
Atmosferă industrială cu SO_2, SO_3, vapori de H_2SO_4	Ambiantă	C	C	C	C	C	C
Atmosferă industrială cu CO, CO_2,SO_2, SO_3, praf de cărbune, produse de la distilarea cărbunelui	Ambiantă	C	C	C	C	C	C
Picături de H_2SO_3, H_2SO_4 cu SO_2 14 % în coloană de răcire gaze	70-80	C	C	C	C	C	C

Concluzii

1. Rezultatele experimentale au permis delimitarea domeniului de utilizare a materialelor, definit în funcţie de mediul corosiv, domeniul de temperaturi şi timpul de eficienţă.

2. În condiţii de agresivitate scăzută şi medie rezistă toate materialele studiate, iar în medii foarte agresive numai unele dintre acestea (tabelul 2 şi 4).

3. În condiţii naturale este necesar ca experimentele să continue pe o perioadă lungă de timp, deoarece procesul de degradare este foarte lent.

Bibliografie

1. AKUTIN,M.S., STALNOVA, I.O. şi SHCHEGLOVA, E.G., Plast.Massy, nr. 12, 1980,p.15
2. SEMANOV, N. G., POLYAKOV, I. P., GRANKINA, I. G., SERENKOV, V. I., ELSHIN,I.M., KOZAEVNIKOV, V. S., ADDUZHABAROV, Kh.S. şi KAMYSHEVA, L. V., Plast. Massy, nr. 3, 1983, p. 50
3. ROEBUCK,A.H., BREVOORT, G.H., Mater. Perform., **23**, nr.10, 1984, p.46
4. REDER, T.E., Mater.Perform., **27**, nr.12, 1988, p.19
5. FRANK,K., "Prüfungsbuch für Kautschuk und Kunststoffe", Berliner Union, Stuttgart, 1955
6. NITSCHE,W., "Praktische Kunststoffprüfung", Springer Verlag, Berlin, 1961
7. *** STAS 5873/1983
8. VASILESCU,E., DROB, P., RADOVICI,O. şi STRETCU,M., Rev.Chim.(Bucureşti), **33**, nr.6, 1982, p.554

Intrat în redacţie : 8 IV 1993

ELISABETA CHRILĂ
VASILE MAGEARU

Studiu privind controlul analitic în epurarea biochimică a apelor uzate cu conţinut ridicat în hidrogen sulfurat şi sulfuri din complexe petrochimice

C.Z.: 628. 16 : 547. 1

The H_2S and sulphides removal from the waste waters is a very important issue due to high sulphur (3-5%) content oil used as raw material. Following the physico-chemical treatment, the final treatment unit gets high S^{2-} content waste waters (i.e. 10-20 mg/L as compared to 1 mg/L as provided). This paper presents the experimental studies meant at removing this impurifying matter by activated sludge - biochemical treatment. The importance of the analytical control in optimizing the polluted waters biochemical treatment industrial process is evidentiated.

Apele uzate cu conţinut ridicat în hidrogen sulfurat şi sulfuri rezultă în urma prelucrării ţiţeiurilor sulfuroase în complexe petrochimice.

Deoarece ionii S^{2-} influenţează calitatea apelor de suprafaţă, care constituie emisarii naturali ai apelor epurate, este necesar ca efluenţii instalaţiilor de epurare să fie lipsiţi de acest impurificator. Influenţa S^{3-} asupra faunei şi florei acvatice se manifestă prin consumarea oxigenului şi printr-o toxicitate specifică [1,2].

În această lucrare autorii propun un studiu al proceselor de eliminare a hidrogenului sulfurat şi sulfurilor prin tratament biochimic. Tratamentul biochimic constă în îndepărtarea substanţelor poluante dizolvate în apă cu ajutorul nămolului activ în prezenţa oxigenului şi a nutrienţilor (N, P, K).

Partea experimentală

Experimentările au fost efectuate în laboratorul instalaţiei de epurare finală a apelor reziduale din Petromidia S.A. S-a utilizat o instalaţie micropilot de epurare biochimică cu nămol activ.

Iniţial, înainte de începerea experimentărilor s-a realizat formarea nămolului activ şi adaptarea acestuia pe efluentul treptei chimice de epurare. Pe parcursul experimentului alimentarea instalaţiei micropilot s-a realizat discontinuu, iar în influent şi efluent s-a urmărit evoluţia principalilor indicatori de calitate (metodele STAS).

Oxigenul dizolvat şi conţinutul în hidrogen sulfurat şi sulfuri s-au determinat prin metoda volumetrică, iar produsul petrolier prin metoda extracţiei directe.

De asemenea s-a urmărit la microscop evoluţia nămolului activ.

Rezultate şi discuţii

Caracteristicile apei de alimentare a instalaţiei micropilot, apa epurată chimic preluată direct din instalaţia industrială timp de 6 zile consecutive, sunt prezentate în tabelul 1.

Pe lângă apa epurată chimic, în apa de alimentare s-a introdus şi apă menajeră, aşa încât raportul apă menajeră: apă epurată să fie 1 : 3, respectându-se astfel condiţiile din instalaţia industrială.

Chim. ELISABETA CHIRILĂ, Universitatea "Ovidius" Constanţa.
Prof.dr.chim. VASILE MAGEARU, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie

Tabelul 1

PARAMETRII DE CALITATE AI INFLUENTULUI

Ziua	Produs petrolier, mg/l	S^{-2}, mg/l	CCO -Cr, mgO_2/l
1	72,0	15,7	1489
2	36,6	34,0	3387
3	80,1	14,1	2720
4	26,4	16,4	1114
5	34,0	11,1	867
6	27,7	29,6	1312

În figura 1 se prezintă evoluția eficienței de reducere a S^{2-} din apă în urma tratamentului biochimic.

Eficiențele de epurare prezentate în figură s-au realizat după 2 h și 30 min de aerare. De menționat este faptul că după un timp mai mare de retenție în micropilot aceste eficiențe depășesc 99%. Timpul de retenție ales a fost cel de mai sus pentru a respecta condițiile tehnologice ale instalației industriale de epurare biochimică.

Observațiile asupra aspectului nămolului activ evidențiază faptul că la început acesta a suferit un șoc datorită concentrației mari de S^{2-}, șoc manifestat prin scăderea bruscă a volumului de nămol (la jumătate), după care s-a adaptat noilor condiții.

S-a studiat, de asemenea, concentrația oxigenului dizolvat în efluentul instalației micropilot.

În figura 2 se prezintă evoluția concentrației oxigenului dizolvat în corelație cu concentrația în S^{2-} a influentului.

Se constată că pentru concentrații mai mari de 20 mg/l de S^{2-} în influent, concentrația oxigenului dizovat este sub 2mg/l, ceea ce duce la concluzia că activitatea nămolului activ va fi încetinită din lipsa oxigenului.

Din rezultatele prezentate se poate deduce că fenomenul de reducere a conținutului de hidrogen sulfurat și sulfuri în efluent se datorează oxidării acestora la sulfați în prezența oxigenului din aer [3].

Microelementele existente în apa uzată (Fe, Co, Mo, Cu, Mn, Ni) catalizează procesul de oxidare, obținându-se, practic, eliminarea totală a S^{2-}. Sulfații rezultați sunt produși netoxici pentru fauna și flora emisarului.

Deci, în treapta biochimică de epurare, împreună cu reacțiile biochimice, coexistă procese de natură chimică de oxidare a S^{2-} la sulfați în care nu sunt implicate microorganismele.

De asemenea, în urma metabolizării substanțelor organice, în treapta biochimică rezultă bioxid de carbon, care produce o scădere a *p*H și favorizează striparea hidrogenului sulfurat din apă.

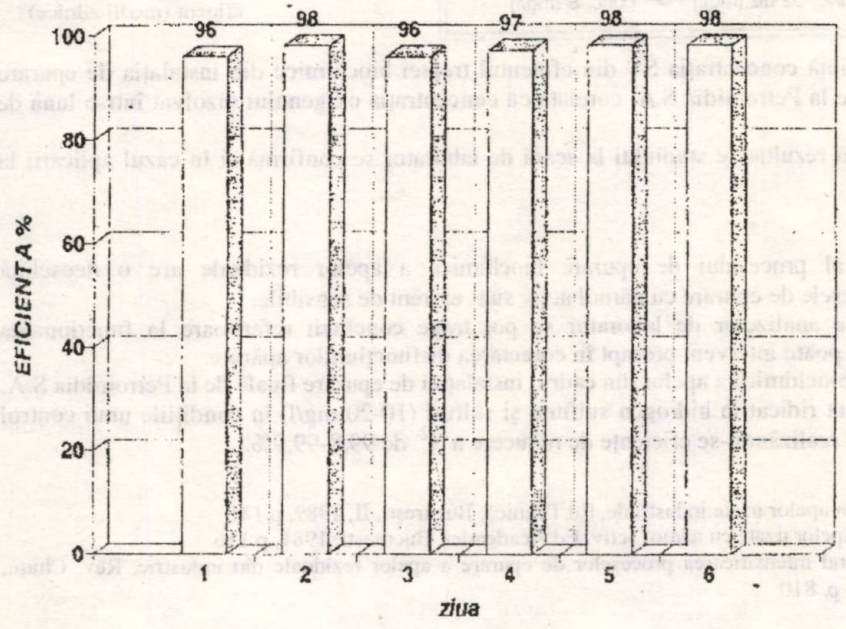


Fig. 1 - Eficiența de reducere a S^{2-} din ape tratate biochimic

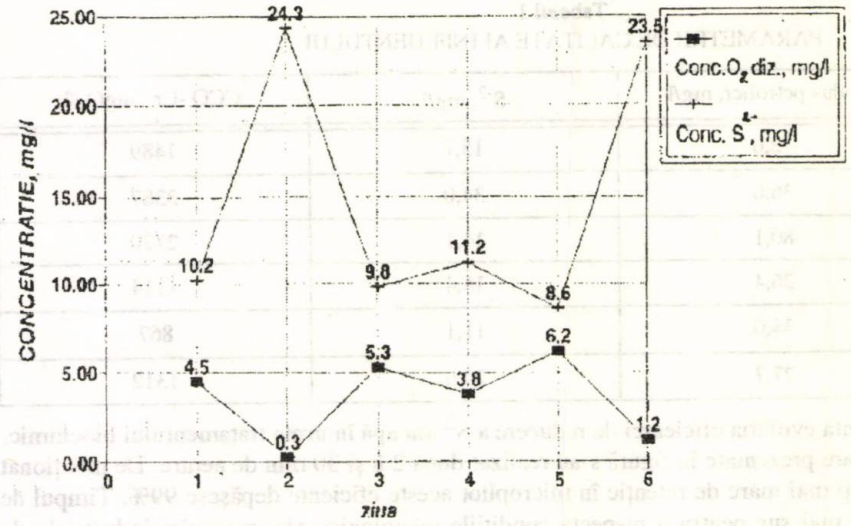


Fig. 2 Evoluția concentrației O_2, dizolvat corelată cu concentrația S^{2-}

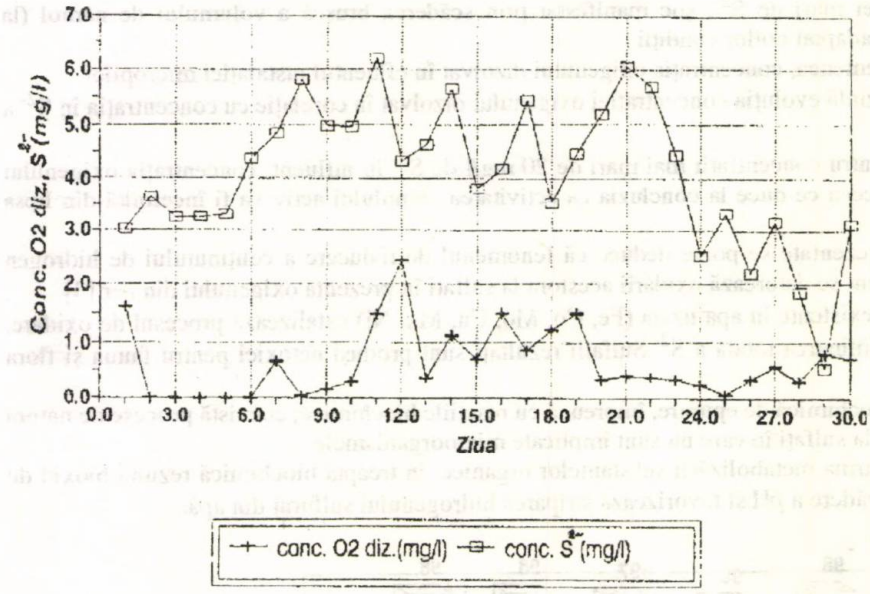


Fig.3. Evoluția concentrației S^{2-} și O_2, în efluent (medii zilnice)

În figura 3 se prezintă concentrația S^{2-} din efluentul treptei biochimice din instalația de epurare finală a apelor reziduale de la Petromidia S.A. corelată cu concentrația oxigenului dizolvat într-o lună de exploatare.

Se poate observa că rezultatele studiului la scară de laborator se confirmă și în cazul aplicării la scară industrială.

Concluzii

Controlul analitic al procesului de epurare biochimică a apelor reziduale are o deosebită importanță, deoarece procesele de epurare cu nămol activ sunt extrem de sensibile.

Corelând rezultatele analizelor de laborator se pot trage concluzii referitoare la funcționarea procesului tehnologic și se poate interveni prompt în corectarea disfuncțiunilor apărute.

Treapta de epurare biochimică a apelor din cadrul instalației de epurare finală de la Petromidia S.A. poate prelua ape cu conținut ridicat în hidrogen sulfurat și sulfuri (10-20 mg/l) în condițiile unui control analitic atent și permanent, realizându-se eficiențe de reducere a S^{2-} de 99,8-99,9%.

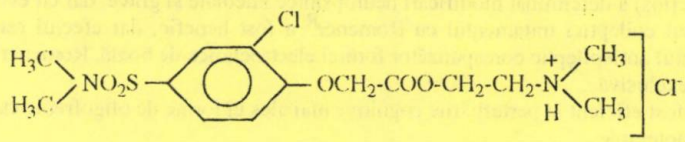
Bibliografie

1. NEGULESCU,M., Epurarea apelor uzate industriale, Ed.Tehnică, București, II, 1989, p.141
2. VAICUM,L.M., Epurarea apelor uzate cu nămol activ, Ed.Academiei, București, 1981, p.116
3. CRAIU, C., Aspecte privind intensificarea proceselor de epurare a apelor reziduale din industrie, Rev. Chim., (București), **32**, nr. 8, 1981, p. 810

Intrat în redacție : 8 IX 1993

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ

Romener^{R} conține ca substanță activă per drajeu 100 mg de clorhidrat al esterului dimetilaminoetilic al acidului 2-clor-4-dimetil-amidosulfonil-fenoxiacetic, cu structura:



Proprietăți

Romener^{R} este un medicament psihoenergizant (crește randamentul intelectual, ameliorează funcțiile cognitive), antidepresiv, anticonvulsivant moderat și anxiolitic.

Nu produce modificări ale duratei și calității somnului.

Lipsit de efecte adverse importante este ușor de manevrat în practica terapeutică, făcând posibilă administrarea în tratament ambulatoriu.

Farmacocinetică

Romener^{R} are o absorbție gastrointestinală bună, maximum de concentrație sanguină atingându-se la 1 oră de la administrare.

Timpul de înjumătățire biologic al produsului în sânge este de aproximativ 22 ore. Maximum de concentrație în organele de interes terapeutic sunt atinse la 12 ore de la administrare. Eliminarea produsului se face atât pe cale urinară, cât și prin fecale. În primele 6 ore de la administrare eliminarea urinară predomină.

Indicații

- situații care impun creșterea randamentului intelectual;
- surmenaj intelectual;
- sindroame involutive ale bătrâneții, defecte de memorie, astenii, tulburări de adaptare;
- ca tratament unic în nevroze, tulburări de comportament;
- accidente vasculare cerebrale ischemice în teritoriul carotidian și/sau vertebro-bazilar;
- encefalopatii sechelare și microsechelare infantile;
- ca adjuvant în tratamentul epilepsiei (petit mal);
- disfuncții cerebrale ca urmare a sechelelor posttraumatice (cefalee, vertije, agitație, astenie);
- oligofrenie;
- psihoze depresive;
- crize temporale psihomotorii;
- sindroame spasmofilice hipocalcemice și/sau hipomagnezice.

Pasologie

Se administrează individualizat în funcție de vârstă și de gravitatea bolii.

Adulți: 1-2 drajeuri de 2-3 ori pe zi; doza poate fi crescută până la 3 drajeuri de 2-3 ori pe zi.

Copii: 10 mg/kg corp/zi fără a depăși la copiii școlari și adolescenți o doză totală zilnică de 500 mg.

Contraindicații

Nu s-au semnalat până în prezent.

Precauții

Deoarece poate produce insomnii ultima doză se va administra la ora 16^{oo}.

Studii preclinice

Studiile toxicologice au pus în evidență că Romener^R este un produs care se situează în grupa celor cu slabă toxicitate (DL_{50} de 1578/mg/kg corp la șoareci. i.p., și 1691 mg/kg corp la șobolani, i.p.) și bună maniabilitate terapeutică.

Examenul anatomo-patologic arată că Romener^R este bine tolerat. Produsul nu produce modificări alterativ-toxice sau tardive. Spre aceeași concluzie conduc și rezultatele hematologice, biochimice, făcând posibilă introducerea fără riscuri a produsului în practica terapeutică.

Studiile preclinice efectuate au demonstrat că Romener^R nu prezintă activitate mutagenă și teratogenă și nu induce transformarea neoplazică a celulelor de embrion uman.

Studii clinice

Studiile clinice s-au efectuat în următoarele unități spitalicești: *Clinica Socola Iași.*

Studiile efectuate au arătat că Romener^R a influențat favorabil simptomatologia clinică, a crescut semnificativ randamentul intelectual concomitent cu scăderea încărcăturii depresive și a anxietății.

Medicamentul a înregistrat rezultate bune mai ales în cazurile de sindrom neuroastenic, sindrom astheno-depresiv, sindrom hipertimic depresiv-melancolic și sindrom depresiv pe fond preinvolutiv.

Clinica de Neuropsihiatrie infantilă Târgu-Mureș

Studiile din această clinică au pus în evidență următoarele:

- Romener^R a fost eficace în terapia encefalopatiilor sechelare și microsechelare infantile cu deficiențe în dezvoltarea neuroreflexomotorie și/sau psihică.
- Valoarea medicamentului este cu atât mai mare cu cât el poate fi administrat și în encefalopatiile cu manifestări paroxistice epileptice.
- Cele mai remarcabile și mai consistente rezultate s-au obținut în cazurile în care un factor patogen acut (traumatic, toxic, infecțios) a determinat modificări neuropsihice imediate și grave, dar cu evoluție regresivă.
- Și la bolnavii epileptici tratamentul cu Romener^R a fost benefic, dar efectul este adițional. El a trebuit să însoțească tratamentul antiepileptic corespunzător formei electroclinice de boală. Romener^R nu a putut fi utilizat ca terapie antiepileptică exclusivă.
- Romener^R a fost eficient în perturbările cognitive mai ales în forme de oligofrenie cu debilitate mintală și/sau intelect limitat, în monoterapie.
- Romener^R a fost administrat asociat medicației specifice bolnavilor nevrotici, la cei cu tulburări de comportament și la cei psihotici inclusiv la bolnavii depresivi, cu rezultate favorabile.

Clinica de Neurologie Târgu - Mureș

Testările din această clinică au pus în evidență că pentru 87,71% din cazurile cu crize epileptice (petit mal), asocierea Romener^R la terapia antiepileptică obișnuită a condus la o rărire a crizelor.

La 14,29% dintre bolnavii cu epilepsie, care au fost tratați cu asocierea Romener^R + carbamazepină, efectele au fost favorabile.

Toți bolnavii cu insuficiență circulatorie vertebro-bazilară cu crize de drop-attacks au beneficiat de terapia cu Romener^R : efecte bune vigilizante și timoanaleptice și ameliorarea până la dispariție a crizelor de drop-attacks.

Spitalul Clinic Gh. Marinescu, Clinica de Neurologie București

În urma studiilor s-a constatat ameliorarea netă a funcțiilor cognitive după primele 10 zile de tratament, respectiv atenuarea ușoară a tulburărilor de schemă corporală, orientare temporo-spațială și a unor tulburări de limbaj integrativ după 20-30 zile de terapie.

În cazurile de ischemie în teritoriul vertebro-bazilar s-a constatat dispariția amețelilor, tulburărilor de echilibru, fenomenelor ataxice. În 33,33% din aceste cazuri s-a observat dispariția crizelor de drop-attacks. Fenomenele piramidale au prezentat o tendință de ameliorare în ceea ce privește hipertonia piramidală.

La bolnavii cu ateromatoză cerebrală difuză cu crize comițiale, efectul favorabil al tratamentului cu Romener^R s-a exprimat prin posibilitatea micșorării dozelor de medicament anticonvulsivant administrat în paralel. Doar în 25% din cazurile studiate s-a putut întrerupe medicația anticonvulsivantă tradițională.

În grupul de bolnavi cu ocluzie bilaterală de carotidă tratați cu Romener^R s-a înregistrat atenuarea fenomenelor algice cerebrale, a tulburărilor de concentrare și a tulburărilor vizuale; în 25% din cazuri s-a semnalat dispariția fenomenelor ischemice tranzitorii.

Toate studiile efectuate în cele patru clinici de specialitate au scos în evidență că produsul este bine tolerat, nu s-au observat efecte secundare notabile.

Maniabilitatea bună a produsului face posibil tratamentul ambulator.

Romener^R este un reprezentant de marcă al medicației stimulante a sistemului nervos central, a cărei eficiență a fost demonstrată cu rezultate foarte bune.

Prezentare

Flacon cu 100 drajeuri. Un drajeu conține 100 mg Romener^R.

VIOLETA ENACHE

ALECSANDRU PAVEL
DORIN POPESCU
MARIAN MIHĂILESCU

Analiza teoretico-experimentală a stărilor de solicitare privind un rezervor sferic de 600 m^3 pentru hidrogen gazos II

C.Z.: 621. 64

The main aspects of a proper theoretical analysis concerning the analyzed structure modelling, stress states and limit conditions, strain states, mechanical displacement and strength are presented, and the relevant results are interpreted and evidentiated as such.

Analiza teoretică

Modelarea structurii analizate

Rezervorul sferic analizat se consideră structurat din patru componente distincte şi anume (fig.4):

- calota sferică superioară, rezemată simplu pe conturul inferior - corespunzător deschiderii $\varphi_1 = \varphi_0 + \alpha_1 = 35,5^o$ - şi caracterizată prin diametrul mediu $D_{m,1} = 10\,486$ mm şi prin grosimea nominală de perete $s_1 = 22$ mm;

- zona sferică superioară, delimitată prin cercurile paralele definite ca având deschiderile $\varphi_1 = \varphi_0 + \alpha_1 = 35,5^o$ şi $\varphi_2 = \varphi_0 = 31,5^o$, caracterizată prin diametrul mediu $D_{m,2} = 10\,500$ mm, respectiv grosimea nominală de perete $s_2 = 36$ mm şi rezemată pe conturul limită inferior, în circumstanţele blocării deplasărilor axiale şi radiale la nivelul acestuia;

- zona sferică inferioară, delimitată prin cercurile paralele definite ca având deschiderile $\varphi_2 = \varphi_0 = 31,50^o$ şi $\varphi_3 = \varphi_0 - \alpha_2 = 29,5^o$, caracterizată prin diametrul mediu $D_{m,3} = 10\,500$ mm, respectiv grosimea nominală de perete $s_3 = 36$ mm şi suspendată pe conturul limită superior, în circumstanţele blocării deplasărilor axiale şi radiale la nivelul acestuia;

- calota sferică inferioară, suspendată simplu pe conturul superior - corespunzător deschiderii $\varphi_3 = \varphi_0 - \alpha_2 = 29,5^o$ - şi caracterizată prin diametrul mediu $D_{m,4}$=10 486 mm şi prin grosimea nominală de perete $s_4 = 22$ mm.

Corpul rezervorului este confecţionat din oţel (greutatea volumică a oţelului, $\gamma_{OL} = 7,85 \cdot 10^{-5}$ N/mm^3).

Starea de maximă solicitare corespunde încercării de presiune hidraulică, respectiv situaţiei în care rezervorul este plin cu apă şi presiunea manometrică, dezvoltată la extremitatea superioară a corpului rezervorului, este $p = 1,1$ MPa (greutatea volumică a apei fiind $\gamma_p = 1 \cdot 10^{-5}$ N/mm^3).

Temperatura maximă de lucru fiind $t_l = +40^oC$ şi temperatura de calcul fiind $t_c = +20^oC$, nu se ia în consideraţie eventuala variaţie de temperatură. Caracteristicile mecanice, elastice şi fizice ale materialului pus în operă (oţel carbon de tip OL 38) sunt considerate la temperatura standard normală, egală cu temperatura de calcul, $t_n = t_c = +20^oC$.

Stările de solicitare şi condiţiile la limită

Componentele rezervorului sferic sunt supuse acţiunii următoarelor solicitări (fig.5):

- acţiunea presiunii interioare hidrostatice, datorite prezenţei apei şi a presurizării rezervorului la extremitatea superioară a acestuia;

- acţiunea greutăţii proprii a structurii;

- acţiunea eforturilor secţionale dezvoltate la nivelurile contururilor de joncţiune, datorite existenţei deplasărilor împiedicate.

Partea I a apărut în Rev. Chim. (Bucureşti), **45**, nr. 11, p. 1013

Prof.dr.ing.ALECSANDRU PAVEL, dr.ing.DORIN POPESCU, ing.MARIAN MIHĂILESCU,
Universitatea"Petrol Gaze", Ploieşti, Facultatea de Inginerie Mecanică şi Electrică

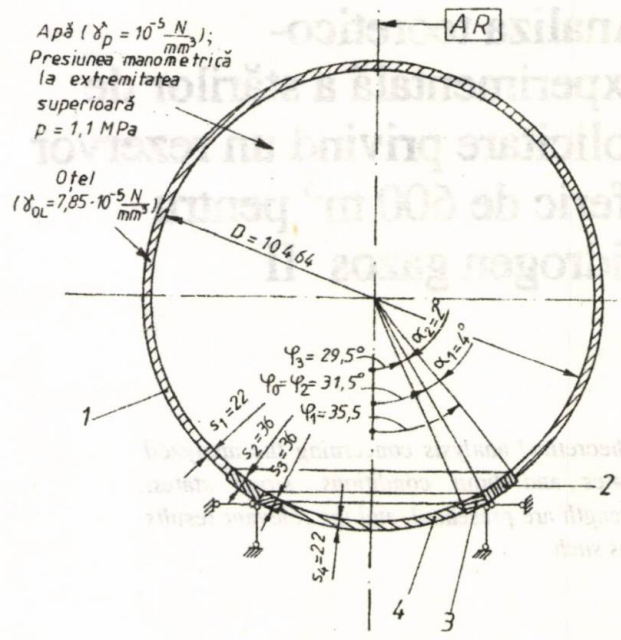


Fig.4. Modelarea rezervorului sferic de hidrogen: *AR* - axa de revoluție; *1* - calota sferică superioară; *2* - zona sferică superioară; *3* - zona sferică inferioară; *4* - calota sferică inferioară

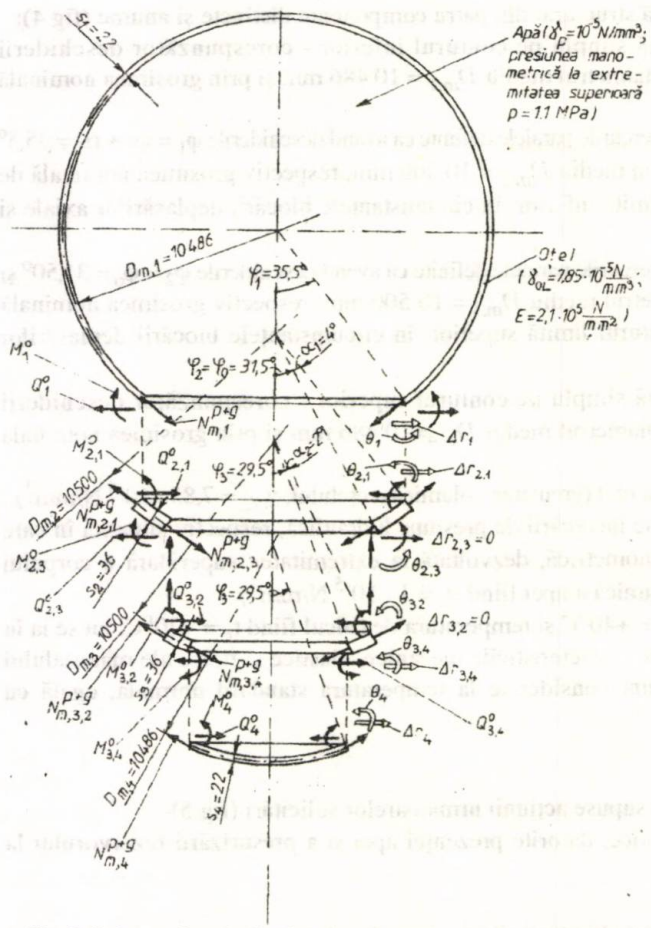


Fig.5. Schema de calcul privind evaluarea stărilor de eforturi generate în zona de rezemare a rezervorului

La nivelul conturului de joncțiune dintre componentele *i* și *j*, $1 \leq i, j \leq 4$, se dezvoltă următoarele *eforturi secționale*, uniform distribuite pe conturul respectiv:

- eforturile normale meridiane (*m*), $N^{p+g}_{m,i,j}$ (acționând asupra componentei *i*) și $N^{p+g}_{m,j,i}$ (acționând asupra componentei *j*), generate de acțiunea presiunii interioare hidrostatice (*p*) și a greutății proprii a structurii (*g*); aceste sforturi se exprimă în N/mm;
- forțele transversale $Q^o_{i,j}$ (acționând asupra componentei *i*) și $Q^o_{j,i}$ (acționând asupra componentei *j*), generate fie de tendințele diferite de deplasare ale componentelor *i* și *j* - la nivelul conturului comun de îmbinare -, fie de blocarea (cu ajutorul reazemelor *a*) deplasărilor radiale din planul orizontal; aceste eforturi se exprimă în N/mm;
- momentele încovoietoare meridiane $M^o_{i,j}$ (acționând asupra componentei *i*) și $M^o_{j,i}$ (acționând asupra componentei j), generate fie de tendințele diferite de deplasare ale componentelor i și j - la nivelul conturului comun de îmbinare -, fie de blocarea (cu ajutorul reazemelor a) deplasărilor radiale din planul orizontal; aceste eforturi se exprimă în (N.mm)/mm.

La nivelul conturului de joncțiune dintre componentele *i* și *j*, $1 \le i,j \le 4$, *deplasările* aferente celor două componente sunt:

- deplasările radiale (situate în planul orizontal, normal la axa de revoluție AR) $\Delta r_{i,j}$ (aferentă componentei *i*) și $\Delta r_{j,i}$ (aferentă componentei *j*), exprimate în mm;
- rotirile tangentelor la meridian, $\theta_{i,j}$ (aferentă componentei *i*) și $\theta_{j,i}$ (aferentă componentei *j*), exprimate în rad.

Pentru simplificarea scrierii, eforturile secționale și deplasările aferente componentelor cu un singur contur de joncțiune - respectiv componentelor 1 și 4 - au fost notate numai cu indicele corespunzător componentei respective (de exemplu, $Q^0_{1,2} = Q^0_1$, conform figurii 5).

La nivelul fiecărui contur de joncțiune dintre două componente adiacente, se pot formula condițiile de echilibru static al eforturilor secționale (respectiv condițiile la limită naturale) și condițiile de compatibilitate/continuitate ale deplasărilor (respectiv condițiile la limită geometrice).

Astfel, la nivelul conturului comun de joncțiune dintre componentele *i și j*, $1 \le i, j \le 4$, se pot formula următoarele condiții la limită naturale:

- ecuația de echilibru static a componentelor transversale - situate în planul orizontal - ale eforturilor secționale:

$$-N^{p+g}_{m,i,j}\cos\varphi_{i,j} + Q^0_{i,j} + e_{i,g,j}Q^0_{i,g} + f_{i,g,j}M^0_{i,g} = -N^{p+g}_{m,j,i}\cos\varphi_{j,i} + Q^0_{j,i} + e_{j,h,i}Q^0_{j,h} + f_{j,h,i}M^0_{j,h}; \quad (7)$$

- ecuația de echilibru static a momentelor înconvoietoare meridiane:

$$M^0_{i,j} + t_{i,g,j}Q^0_{i,g} + u_{i,g,j}M^0_{i,g} = M^0_{j,i} + t_{j,h,i}Q^0_{j,h} + u_{j,h,i}M^0_{j,h}. \quad (8)$$

De asemenea, la nivelul conturului comun de joncțiune dintre componentele *i* și *j*, $1 \le i, j \le 4$, se pot formula următoarele condiții la limită geometrice:

- ecuația de compatibilitate/continuitate a deplasărilor radiale, situate în planul orizontal:

$$\Delta r_{i,j} = \Delta r_{j,i}, \quad (9,a)$$

sau, detaliat,

$$\Delta r^{p+g}_{i,j} + \delta_{i,j}Q^0_{i,j} + \delta_{i,g,j}Q^0_{i,g} + \beta_{i,j}M^0_{i,j} + \beta_{i,g,j}M^0_{i,g} = \Delta r^{p+g}_{j,i} + \delta_{j,i}Q^0_{j,i} + \delta_{j,h,i}Q^0_{i,h} + \beta_{j,i}M^0_{j,i} + \beta_{j,h,i}M^0_{j,h} \quad (9,b)$$

valabilă în cazul contururilor de îmbinare dintre componentele 1 și 2 (($i = 1$ și $j = 2$), precum și dintre componentele 3 și 4 ($i = 3$ și $j = 4$), conform figurilor 4 și 5;

- ecuația corespunzătoare blocării deplasării radiale, situate în planul orizontal:

$$\Delta r_{i,j} = 0, \quad (10,a)$$

sau,detaliat,

$$\Delta r^{p+g}_{i,j} + \delta_{i,j}Q^0_{i,j} + \delta_{i,g,j}Q^0_{i,g} + \beta_{i,j}M^0_{i,j} + \beta_{i,g,j}M^0_{i,g} = 0, \quad (10,b)$$

valabilă în cazul conturului de rezemare al rezervorului sferic, respectiv în cazul conturului de îmbinare dintre componentele 2 și 3 ($i=2$ și $j=3$, respectiv $i=3$ și $j=2$), conform figurilor 4 și 5;

- ecuația de compatibilitate/continuitate a rotirilor tangentelor la meridian:

$$\theta_{i,j} = \theta_{j,i}, \quad (11,a)$$

sau, detaliat,

$$\theta^{p+g}_{i,j} + \eta_{i,j}Q^0_{i,j} + \eta_{i,g,j}Q^0_{i,g} + \chi_{i,j}M^0_{i,j} + \chi_{i,g,j}M^0_{i,g} = \theta^{p+g}_{j,i} + \eta_{j,i}Q^0_{j,i} + \eta_{j,h,i}Q^0_{j,h} + \chi_{j,i}M^0_{j,i} + \chi_{j,h,i}M^0_{j,h} \quad (11b)$$

În legătură cu relațiile (7) ••• (11), se fac următoarele precizări:

- ecuațiile de echilibru static de tipul (7) sunt valabile în cazul contururilor de îmbinare dintre componentele 1 și 2 ($i=1$ și $j=2$), precum și dintre componentele 3 și 4 ($i=3$ și $j=4$), conform figurilor 4 și 5; în cazul conturului de joncțiune dintre componentele 2 și 3 ($i=2$ și $j=3$), în ecuația de echilibru static (7) intervine, datorită blocării deplasării radiale situate în planul orizontal, și reacțiunea preluată de către sistemmul de rezemare, respectiv intervine sarcina transversală uniform distribuită pe contur, indusă de sistemul de rezemare;
- ecuațiile de echilibru static de tipul (8) sunt valabile pentru toate contururile comune de joncțiune dintre componentele în care a fost discretizat rezervorul, deoarece, la nivelul conturului de rezemare, s-a admis ipoteza continuității rotirii tangentei la meridian, ceea ce echivalează cu inexistența unui moment

înconvoietor indus de către sistemul de rezemare;

- mărimile $\varphi_{i,j} = \varphi_{j,i}$ reprezintă deschiderile corespunzătoare conturului comun de îmbinare dintre componentele *i* și *j*, astfel, $\varphi_{1,2} = \varphi_{2,1} = \varphi_1 = 35{,}5^\circ$, $\varphi_{2,3} = \varphi_{3,2} = \varphi_2 = 31{,}5^\circ$ și $\varphi_{3,4} = \varphi_{4,3} = \varphi_3 = 29{,}5^\circ$;

- mărimile $\Delta r_{i,j}^{p+g}$ [mm] și $\theta_{i,j}^{p+g}$ [rad] reprezintă deplasările aferente componentei *i* - înregistrate la nivelul conturului comun de joncțiune dintre componentele *i* și *j* -, induse de către presurizarea interioară hidrostatică și de către acțiunea greutății proprii;

- indicele *g* se referă la cea de-a doua componentă - în afara componentei *j* - cu care componenta *i* se află îmbinată de-a lungul unui contur comun; similar, indicele h se referă la cea de-a doua componentă - în afara componentei *i* - cu care componenta *j* se află îmbinată de-a lungul unui contur comun; de exemplu, pentru $i = 2$ și $j = 3$, $g = 1$ și $h = 4$ (v. fig. 4 și 5);

- mărimile $e_{i,g,j}$, $f_{i,g,j}$, $t_{i,g,j}$, $u_{i,g,j}$, $\delta_{i,j}$, $\delta_{g,j}$, $\beta_{i,j}$, $\beta_{i,g,j}$, $\eta_{i,j}$, $\eta_{i,g,j}$, $\chi_{i,j}$, $\chi_{i,g,j}$ etc. se numesc coeficienți de influență; semnificațiile reale ale acestor mărimi și metodologia generală de evaluare a lor sunt prezentate, detaliat, în lucrarea [2].

Explicitând ecuațiile de echilibru static (7) și (8), precum și ecuațiile de continuitate/compatibilitate a deplasărilor (9)•••(11), se obține un sistem liniar de 12 ecuații cu tot atâtea necunoscute (eforturile Q^0_1, $Q^0_{2,1}$; $Q^0_{2,3}$, $Q^0_{3,2}$, $Q^0_{3,4}$, Q^0_4, M_1, $M^0_{2,1}$, $M^0_{2,3}$, $M^0_{3,2}$, $M^0_{3,4}$, M^0_4), de forma:

$$
\begin{array}{c}
\begin{matrix} Q^0_1 & Q^0_{2,1} & Q^0_{2,3} & Q^0_{3,2} & Q^0_{3,4} & Q^0_4 & M_1 & M^0_{2,1} & M^0_{2,3} & M^0_{3,2} & M^0_{3,4} & M^0_4 \end{matrix} \\
\begin{bmatrix}
1 & -1 & -e_{2,3,1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -f_{2,3,1} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & -t_{2,3,1} & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -u_{2,3,1} & 0 & 0 & 0 \\
0 & t_{2,1,3} & 0 & 0 & -t_{3,4,2} & 0 & 0 & u_{2,1,3} & 1 & -1 & -u_{3,4,2} & 0 \\
0 & 0 & 0 & e_{3,2,4} & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & f_{3,2,4} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & t_{3,2,4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & u_{3,2,4} & 1 & -1 \\
\delta_{1,2} - \delta_{2,1} & & -\delta_{2,3,1} & 0 & 0 & 0 & \beta_{1,2} & -\beta_{2,1} & -\beta_{2,3,1} & 0 & 0 & 0 \\
\eta_{1,2} & -\eta_{2,1} & -\eta_{2,3,1} & 0 & 0 & 0 & \varkappa_{1,2} & -\varkappa_{2,1} & -\varkappa_{2,3,1} & 0 & 0 & 0 \\
0 & \delta_{2,1,3} & \delta_{2,3} & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{2,1,3} & \beta_{2,3} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \delta_{3,2} & \delta_{3,4,2} & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{3,2} & \beta_{3,4,2} & 0 \\
0 & \eta_{2,1,3} & \eta_{2,3} & -\eta_{3,2} & -\eta_{3,4,2} & 0 & 0 & \varkappa_{2,1,3} & \varkappa_{2,3} & -\varkappa_{3,2} & -\varkappa_{3,4,2} & 0 \\
0 & 0 & 0 & \delta_{3,2,4} & \delta_{3,4} & -\delta_{4,3} & 0 & 0 & 0 & \beta_{3,2,4} & \beta_{3,4} & -\beta_{4,3} \\
0 & 0 & 0 & \eta_{3,2,4} & \eta_{3,4} & -\eta_{4,3} & 0 & 0 & 0 & \varkappa_{3,2,4} & \varkappa_{3,4} & -\varkappa_{4,3}
\end{bmatrix}
\begin{bmatrix} Q^0_1 \\ Q^0_{2,1} \\ Q^0_{2,3} \\ Q^0_{3,2} \\ Q^0_{3,4} \\ Q^0_4 \\ M_1 \\ M^0_{2,1} \\ M^0_{2,3} \\ M^0_{3,2} \\ M^0_{3,4} \\ M^0_4 \end{bmatrix}
=
\begin{bmatrix}
N^{p+g}_{m,1}\cos\varphi_{1,2} - N^{p+g}_{m,2,1}\cos\varphi_{2,1} \\
0 \\
0 \\
N^{p+g}_{m,3,4}\cos\varphi_{3,4} - N^{p+g}_{m,4}\cos\varphi_{4,3} \\
0 \\
-\Delta r_1^{p+g} + \Delta r_{2,1}^{p+g} \\
-\theta_1^{p+g} + \theta_{2,1}^{p+g} \\
-\Delta r_{2,3}^{p+g} \\
-\Delta r_{3,2}^{p+g} \\
-\theta_{2,3}^{p+g} + \theta_{3,2}^{p+g} \\
-\Delta r_{3,4}^{p+g} + \Delta r_4^{p+g} \\
-\theta_{3,4}^{p+g} + \theta_4^{p+g}
\end{bmatrix}
\end{array}
$$

Stările de eforturi, deplasări și tensiuni mecanice

În urma rezolvării sistemului de ecuații (12), au fost determinate intensitățile sarcinilor exterioare aplicate componentelor rezervorului sferic, la nivelurile contururilor de joncțiune ale acestora. Valorile acestor sarcini exterioare, uniform distribuite pe contur - sarcini reprezentate în figura 5 -, sunt prezentate în tabelul 4. Se precizează faptul că intensitățile negative ale sarcinilor uniform distribuite pe contur arată că sensurile alese, pentru acțiunile respective, sunt contrarii orientărilor reale.

Admițând ipoteza solicitării materialului pus în operă exclusiv în domeniul liniar-elastic de comportare a acestuia, evaluarea stărilor rezultante de eforturi, de deplasări și de tensiuni mecanice poate fi realizată folosind principiul superpoziției.

Stările de eforturi, de deplasări și de tensiuni mecanice, generate de către sarcinile exterioare aplicate la nivelurile contururilor de joncțiune ale componentelor rezervorului, se evaluează prin particularizarea - pentru situația concretă a zonelor sferice, a - soluțiilor generale elaborate în cadrul teoriei cu momente a învelișurilor de revoluție solicitate axial-simetric pe contur. Formulele practice de calcul sunt sistematizate în lucrările [2-4]. În tabelul 5 sunt prezentate valorile eforturilor secționale, deplasările și tensiunilor mecanice - induse de către sarcinile exterioare uniform distribuite pe contur -, la nivelurile contururilor de joncțiune ale componentelor rezervorului sferic.

Stările de eforturi, de deplasări și de tensiuni mecanice, generate de acțiunea conjugată a presiunii interioare hidrostatice și a greutății proprii a structurii, se evaluează prin particularizarea - pentru situația concretă a zonelor sferice, a - soluțiilor generale elaborate în contextul teoriei fără momente (respectiv al teoriei de membrană) a învelișurilor de revoluție solicitate axial-simetric [4].

Tabelul 4

INTENSITĂȚILE SARCINILOR EXTERIOARE APLICATE COMPONENTELOR REZERVORULUI SFERIC, LA NIVELURILE CONTURURILOR DE JONCȚIUNE ALE ACESTORA, ÎN CONFORMITATE CU REPREZENTAREA DIN FIGURA 5

Conturul de joncțiune al componentelor rezervorului sferic	Intensitățile sarcinilor exterioare uniform distribuite pe contur
Conturul de îmbinare dintre calota sferică superioară (1) și zona sferică superioară (2)	$Q_1^0 = -62,959$ N/mm $M_1^0 = -166,079$ (N.mm)/mm $Q_{2,1}^0 = -16,321$ N/mm $M_{2,1}^0 = 5477,337$ (N.mm)/mm
Conturul de îmbinare dintre zona sferică superioară (2) și zona sferică inferioară (3), respectiv conturul de rezemare	$Q_{2,3}^0 = -385,188$ N/mm $M_{2,3}^0 = 31123,835$ (N.mm)/mm $Q_{3,2}^0 = 339,478$ N/mm $M_{3,2}^0 = 34622,161$ (N.mm)/mm
Conturul de îmbinare dintre zona sferică inferioară (3) și calota sferică inferioară (4)	$Q_{3,4}^0 = -4,318$ N/mm $M_{3,4}^0 = 511,742$ (N.mm)/mm $Q_4^0 = 194,813$ N/mm $M_4^0 = 10690,127$ (N.mm)/mm

În tabelul 6 sunt prezentate valorile eforturilor secționale, deplasărilor și tensiunilor mecanice - induse de către acțiunea conjugată a presiunii interioare hidrostatice și a greutății proprii a structurii -, la nivelurile contururilor de joncțiune ale componentelor rezervorului sferic.

Prin suprapunerea stărilor de eforturi, de deplasări și de tensiuni mecanice, induse de către sarcinile exterioare uniform distribuite pe contururile de joncțiune ale componentelor rezervorului, cu cele generate de către acțiunea conjugată a presiunii interioare hidrostatice și greutății proprii a structurii, se obțin eforturile secționale, deplasările și tensiunile mecanice rezultante. Valorile acestor mărimi - evaluate la nivelurile contururilor de joncțiune ale componentelor rezervorului sferic - sunt prezentate în figura 6 și în tabelul 7.

Rezultatele analizei teoretice

Examinând rezultatele analizei numerice, se poate aprecia, în ansamblu, că stările de tensiuni mecanice, dezvoltate în secțiunile caracteristice ale rezervorului sferic - respectiv la nivelurile contururilor de joncțiune ale componentelor rezervorului -, nu constituie o problemă din punctul de vedere al disponibilității de capacitate portantă a rezervorului.

Starea de solicitare a rezervorului sferic - în secțiunile caracteristice ale acestuia - se evaluează, de obicei, prin intermediul a două mărimi (concepte):

a) tensiunea normală echivalentă, $\sigma_{ech}^{+,-}$ - la nivelul suprafeței interioare, σ_{ech}^{+} și la nivelul suprafeței exterioare, σ_{ech}^{-} -, determinată cu ajutorul teoriei tensiunii tangențiale maxime, în funcție de tensiunile mecanice principale (meridiană și inelară) rezultante din secțiunea respectivă, induse de către acțiunea conjugată a tuturor solicitărilor considerate;

b) coeficientul (factorul) de concentrare al tensiunii mecanice, $K_\sigma^{+,-}$ - la nivelul suprafeței interioare, K_σ^{+} și la nivelul suprafeței exterioare, K_σ^{-} - definit ca fiind raportul între tensiunea normală echivalentă $\sigma_{ech}^{+,-}$ și tensiunea normală echivalentă nominală - la nivelul ambelor suprafețe ale peretelui rezervorului- σ_{nom}, evaluată cu ajutorul teoriei clasice așa-zise de membrană, ținând seama numai de presurizarea interioară hidrostatică și de acțiunea greutății proprii, respectiv:

$$K_\sigma^{+,-} = \sigma_{ech}^{+,-}/\sigma_{nom}. \quad (13)$$

Tabelul 5

STĂRILE DE EFORTURI, DE DEPLASĂRI ŞI DE TENSIUNI MECANICE, INDUSE DE CĂTRE SARCINILE EXTERIOARE UNIFORM DISTRIBUITE PE CONTUR, LA NIVELURILE CONTURURILOR DE JONCŢIUNE ALE COMPONENTELOR REZERVORULUI SFERIC (fig. 5)

Componenta	Conturul de joncţiune	Eforturile secţionale				Deplasările		Tensiunile mecanice			
		efortul normal meridian, N_m, în N/mm	efortul normal inelar, N_t, în N/mm	momentul încovoietor meridian, M_m, în (N.mm)/mm	momentul încovoietor inelar, M_t, în (N.mm)/mm	deplasarea radială situată în planul orizontal, Δr, în mm	rotirea tangentei la meridian, θ, în rad	tensiunea normală meridiană, în N/mm^2		tensiunea normală inelară, în N/mm^2	
								la nivelul suprafeţei interioare, σ_m^+	la nivelul suprafeţei exterioare, σ_m^-	la nivelul suprafeţei interioare, σ_t^+	la nivelul suprafeţei exterioare, σ_t^-
Calota sferică superioară (1)	Inferior $\varphi=\varphi_1=35,5^0$	51,26	-1461,05	-166,08	-375,63	-0,95271475	-0,00653885	0,27	4,39	-71,07	-61,75
Zona sferică superioară (2)	Superior $\varphi=\varphi_1=35,5^0$	48,70	-499,01	-166,06	-287,14	-0,19855787	-0,00652434	0,58	2,12	-15,19	-12,53
	Inferior $\varphi=\varphi_2=31,5^0$	309,01	-3250,58	34812,48	10323,16	-1,14159723	-0,00176629	169,75	-152,59	-42,50	-138,09
Zona sferică inferioară (3)	Superior $\varphi=\varphi_2=31,5^0$	-287,34	-2196,62	34812,50	10893,04	-0,76529558	-0,00179259	153,19	-169,15	-10,59	-111,45
	Inferior $\varphi=\varphi_3=29,5^0$	-172,47	-2104,16	10690,15	2514,61	-0,70107408	0,00263644	44,70	-54,28	-46,81	-70,09
Calota sferică inferioară (4)	Superior $\varphi=\varphi_3=29,5^0$	-169,56	-2122,10	10690,13	3043,38	-1,15745963	0,00260524	124,82	-140,23	-58,73	-134,19

Tabelul 6

STĂRILE DE EFORTURI, DE DEPLASĂRI ŞI DE TENSIUNI MECANICE, GENERATE DE CĂTRE ACŢIUNEA MECANICĂ CONJUGATĂ A PRESIUNII INTERIOARE HIDROSTATICE ŞI A GREUTĂŢII PROPRII A STRUCTURII, LA NIVELURILE CONTURURILOR DE JONCŢIUNE ALE COMPONENTELOR REZERVORULUI SFERIC (fig.5)

Componenta	Conturul de joncţiune	Eforturile secţionale		Deplasările		Tensiunile mecanice	
		efortul normal meridian, N_m, în N/mm	efortul normal inelar, N_θ, în N/mm	deplasarea radială situată în planul orizontal, Δr, în mm	rotirea tangentei la meridian, θ, în rad	tensiunea normală meridiană σ_m, în N/mm^2	tensiunea normală inelară σ_θ, în N/mm^2
Calota sferică superioară (1)	Inferior $\varphi = \varphi_1 = 35,5^0$	2554,04	3719,31	1,94612368	$3,71695406 \cdot 10^{-5}$	116,09	169,06
Zona sferică superioară (2)	Superior $\varphi = \varphi_1 = 35,5^0$	2557,89	3723,16	1,19197246	$2,27147192 \cdot 10^{-5}$	71,05	103,42
	Inferior $\varphi = \varphi_2 = 31,5^0$	2419,81	3872,18	1,14159936	$2,04380020 \cdot 10^{-5}$	67,22	107,56
Zona sferică inferioară (3)	Superior $\varphi = \varphi_2 = 31,5^0$	3217,57	3074,42	0,76529864	$4,67127915 \cdot 10^{-5}$	89,38	85,40
	Inferior $\varphi = \varphi_3 = 29,5^0$	3219,72	3077,30	0,72201048	$4,90765154 \cdot 10^{-5}$	89,44	85,48
Calota sferică inferioară (4)	superior $\varphi = \varphi_3 = 29,5^0$	3215,87	3073,45	1,17839036	$8,03070251 \cdot 10^{-5}$	146,18	139,70

Valorile mărimilor menţionate anterior - stabilite la nivelurile contururilor de joncţiune ale componentelor rezervorului -, sunt prezentate în tabelul 8.

Se constată că stările de solicitare cu intensitate maximă se dezvoltă la nivelul conturului de joncţiune dintre zona sferică (consolidată) superioară - componenta nr.2 - şi zona sferică (consolidată) inferioară - componenta nr.3 -, respectiv la nivelul conturului de rezemare al rezervorului, corespunzător suprafeţei interioare a peretelui acestuia.

Astfel, la nivelul conturului de limită inferior al zonei sferice superioare (2), corespunzător suprafeţei interioare a peretelui acestuia, tensiunea normală echivalentă este $\sigma^+_{ech} = 236,97$ N/mm^2, factorul de concentrare al tensiunii mecanice fiind $K_\sigma{}^+ = 2,20$. La nivelul conturului de limită superior al zonei sferice inferioare (3), corespunzător suprafeţei interioare a peretelui acesteia, tensiunea normală echivalentă este $\sigma^+_{ech} = 242,57$ N/mm^2, factorul de concentrare al tensiunii mecanice fiind $K_\sigma{}^+ = 2,71$.

În ambele situaţii precizate (tabelul 1), valorile tensiunii normale echivalente se află în imediata vecinătate a nivelului mediu al limitei de curgere a materialului (235,2 N/mm^2), depăşind cu doar până la 18% nivelul minim al acestei caracteristici mecanice (205,8 N/mm^2). Ţinând seama că, în general, nivelul limitei de curgere convenţionale (tehnice) $\sigma_c = \sigma_{0,2}$ - la temperatura standard normală $t_n = 20^oC$ -, pentru oţelurile carbon şi slab aliate de largă utilizare, destinate construcţiei rezervoarelor de depozitare şi diferitelor recipiente tehnologice, este situat în intervalul 200 ... 350 N/mm^2, se poate concluziona că nivelurile tensiunilor normale echivalente - în secţiunile caracteristice ale rezervorului - nu depăşesc nivelul prescris de către codurile de proiectare consacrate [3], respectiv nu depăşesc dublul limitei de curgere.

Deşi există posibilitatea iniţierii curgerii la nivelurile celor două secţiuni critice, menţionate anterior, este evident că acest fapt se înregistrează numai în timpul primului ciclu de presurizare-depresurizare, după care materialul pus în operă este solicitat exclusiv în domeniul elastic. De altfel, fenomenul de curgere se produce pe o zonă strict limitată, redusă ca dimensiune, astfel încât materialul înconjurător, solicitat în domeniul elastic, împiedică extinderea curgerii.

Tabelul 7

STĂRILE REZULTANTE DE EFORTURI, DE DEPLASĂRI ŞI DE TENSIUNI MECANICE, LA NIVELURILE CONTURURILOR DE JONCŢIUNE ALE COMPONENTELOR REZERVORULUI SFERIC (fig.5 şi 6)

Componenta	Conturul de joncţiune	Eforturile secţionale				Deplasările		Tensiunile mecanice			
		efortul normal meridian, N_m, în N/mm	efortul normal inelar, N_t, în N/mm	momentul încovoietor meridian, M_m, în (N.mm)/mm	momentul încovoietor inelar, M_t, în (N.mm)/mm	deplasarea radială situată în planul orizontal, Δr, în mm	rotirea tangentei la meridian, θ, în rad	tensiunea normală meridiană, în N/mm^2		tensiunea normală inelară, în N/mm^2	
								la nivelul suprafeţei interioare, σ^+_m	la nivelul suprafeţei exterioare, σ^-_m	la nivelul suprafeţei interioare, σ_t^+	la nivelul suprafeţei exterioare, σ_t^-
Calota sferică superioară (1)	Inferior $\varphi=\varphi_1=35,5^0$	2605,30	2258,26	-166,08	-375,63	0,99340893	-0,00650168	116,36	120,48	97,99	107,31
Zona sferică superioară (2)	Superior $\varphi=\varphi_1=35,5^0$	2606,59	3224,15	-166,06	-287,14	0,9934146	-0,00650163	71,63	73,17	88,23	90,89
	Inferior $\varphi=\varphi_2=31,5^0$	2728,82	621,60	34812,48	10323,16	0	-0,00174585	236,97	-85,37	65,06	-30,53
Zona sferică inferioară (3)	Superior $\varphi=\varphi_2=31,5^0$	2930,23	877,80	34812,50	10893,04	0	-0,00174588	242,57	-79,77	74,81	-26,05
	Inferior $\varphi=\varphi_3=29,5^0$	3047,25	973,14	10690,15	2514,61	0,0209364	0,00268552	134,14	35,16	38,67	15,39
Calota sferică inferioară (4)	Superior $\varphi=\varphi_3=29,5^0$	3046,31	951,35	10690,13	3043,38	0,0209310	0,00268555	271,00	5,95	80,97	5,51

Tabelul 8

TENSIUNILE MECANICE ECHIVALENTE ŞI COEFICIENŢII (FACTORII) DE CONCENTRARE AI TENSIUNILOR MECANICE

Componenta	Conturul de joncţiune	Tensiunea normală echivalentă nominală, evaluată cu teoria aşa-zisă de membrană, în N/mm^2		Tensiunea normală echivalentă rezultantă, evaluată teoretic (cu teoria de momente), în N/mm^2		Tensiunea normală echivalentă rezultantă, evaluată experimental (prin tensometrare rezistivă), în N/mm^2	Coeficienţii (factorii) de concentrare ai tensiunilor mecanice		
							Teoretici $K_\sigma^{+,-} = \sigma_{ech}^{+,-} / \sigma_{nom}^{+,-}$		Experimentali $K_\sigma^{e} = \sigma_e^{-} / \sigma_{nom}^{-}$
		la nivelul suprafeţei interioare, σ_{nom}^{+}	la nivelul suprafeţei exterioare, σ_{nom}^{-}	la nivelul suprafeţei interioare, σ_{ech}^{+}	la nivelul suprafeţei exterioare, σ_{ech}	la nivelul suprafeţei exterioare, σ_e^{-}	la nivelul suprafeţei interioare, K_σ^{+}	la nivelul suprafeţei exterioare, K_σ^{-}	la nivelul suprafeţei exterioare
Calota sferică superioară (1)	Inferior $\varphi = \varphi_1 = 35,5^0$	169,06	169,06	116,36	120,48	174,13	0,69	0,71	1,030
Zona sferică superioară (2)	Superior $\varphi = \varphi_1 = 35,5^0$	103,42	103,42	88,23	90,89	-	0,85	0,88	-
	Inferior $\varphi = \varphi_2 = 31,5^0$	107,56	107,56	236,97	85,37	-	2,20	0,79	-
Zona sferică inferioară (3)	Superior $\varphi = \varphi_2 = 31,5^0$	89,38	89,38	242,57	79,77	-	2,71	0,89	-
	Inferior $\varphi = \varphi_3 = 29,5^0$	89,44	89,44	134,14	35,16	-	1,50	0,39	-
Calota sferică inferioară (4)	Superior $\varphi = \varphi_3 = 29,5^0$	146,18	146,18	271,00	5,95	-	1,85	0,04	-

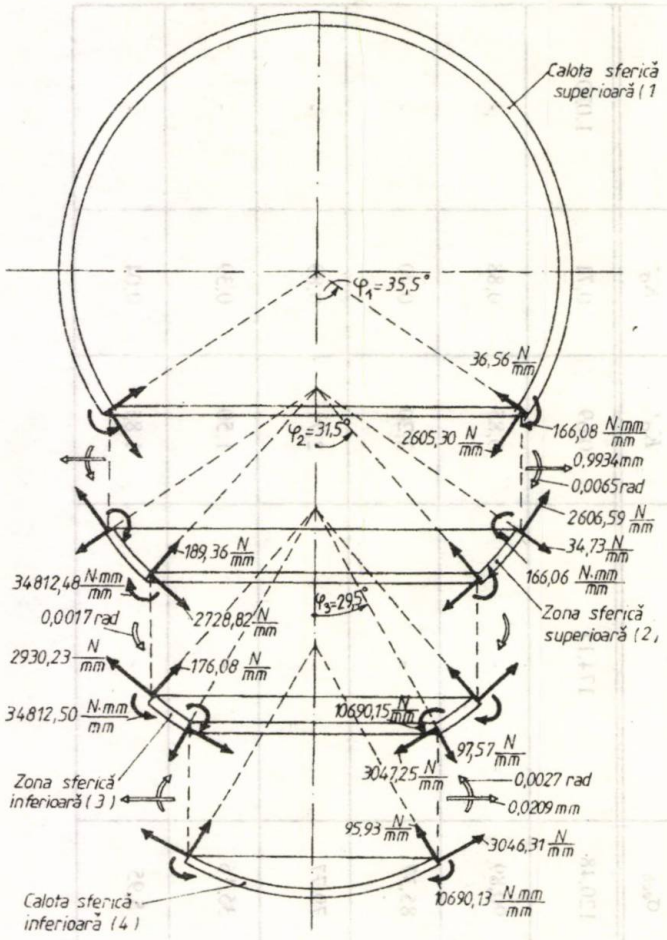


Fig.6. Eforturile secţionale rezultante şi deplasările rezultante la nivelurile contururilor de joncţiune ale componentelor rezervorului sferic

De asemenea, trebuie evidenţiat faptul că tensiunea normală echivalentă, la nivelul conturului de limită inferior al calotei sferice (neconsolidate) superioare - componenta nr.1 -, corespunzător suprafeţei exterioare a acesteia, având valoarea σ^{-}_{ech} = 120,48 N/mm^2 (pentru care factorul de concentrare al tensiunii mecanice este K_{σ}^{-} = 0,71), este cu 44,5% inferioară tensiunii normale echivalente evaluate experimental (prin tensometrie electrică rezistivă), a cărei intensitate medie este σ_e^{-} = 174,13 N/mm^2 (§ 2), pentru care factorul de concentrare al tensiunii mecanice este K^{e}_{σ} = 1,030. Această neconcordanţă poate fi explicată, pe de o parte, prin complexitatea sistemului de rezemare al rezervorului sferic - pentru care metodele teoretice-analitice de analiză înlesnesc numai o modelare aproximativă a restricţiilor de deplasare impuse - şi , pe de altă parte, prin perturbaţiile locale ale stărilor de tensiuni mecanice, generate, în vecinătatea conturului şeii de consolidare, de către decupajele practicate de-a lungul cordoanelor de sudură meridiane ale mantalei. Nu poate fi exclusă nici existenţa eventualelor tensiuni reziduale, bineînţeles, în zonele învecinate cordoanelor de sudură.

Concluzii şi recomandări

Analiza experimentală a stărilor de solicitare - efectuată cu metoda tensometriei electrice rezistive - a avut în vedere îmbinarea sudată meridiană sintre petalele 1 şi 16 ale virolei inferioare a mantalei sferice a rezervorului (sudură carotată şi "remediată" prin "plantarea" unui racord *Dn* 200 blindat, în urma identificării unor defecte neadmise), vecinătatea racordului *Dn* 200 blindat şi zona de rezemare a rezervorului, respectiv sudurile inelare ale sistemului de rezemare şi trei suduri meridiane situate "sub şaua" de consolidare, în conformitate cu reprezentările din figurile 1•••3.

Pe baza rezultatelor obţinute - prezentate succint în studiul de faţă şi, detailat, în lucrarea [1]-, se poate conchide că diminuarea de capacitate portantă se datorează, în principal, sistemului inelar de rezemare, este în cea mai mică măsură consecinţa existenţei defectelor intrinseci (şi, probabil, staţionarea în timp, ca stare dimensională) ale sudurii carotate şi este intermediar accentuată de sudarea racordului

Dn 200 blindat. Prin urmare, carotarea zonei cu defecte a sudurii meridiane în discuție și "consolidarea" sa prin sudarea unui racord, nu s-a dovedit a fi o soluție tehnică favorabilă, efectele concentratoare - în această zonă - manifestându-se mai accentuat.

În această ordine de idei, se impune, în primul rând, monitorizarea stării sudurilor sistemului inelar de rezemare (cu acordarea unei atenții deosebite colțurilor decupajelor șeii de consolidare), a stării sudurilor racordurilor (ștuțurilor), în al doilea rând și a stării sudurilor mantalei (cele meridiane, în speță), în al treilea rând, cu ajutorul mijloacelor cunoscute de control defectoscopic nedistructiv (lichide penetrante și control ultrasonic, respectiv pulberi magnetice și control ultrasonic).

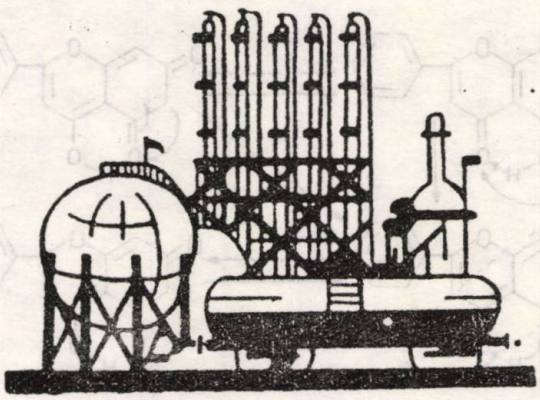
Analiza teoretică a stării de solicitare - efectuată cu ajutorul soluțiilor generale elaborate în cadrul teoriilor fără și cu momente ale învelișurilor de revoluție (soluții particularizate pentru cazul învelișurilor sferice) și, în același timp, prin aplicarea preceptelor intersecției învelișurilor de revoluție subțiri -, a avut învedere vecinătatea zonei de rezemare a mantalei sferice a rezervorului. Deși condițiile la limită geometrice - la nivelul conturului de joncțiune dintre mantaua consolidată și inelul sistemului de rezemare -, impuse, au modelat doar aproximativ restricțiile de deplasare introduse de sistemul real de rezemare, se poate conchide că stările de solicitare cu intensitate maximă (respectiv cele mai periculoase stări de solicitare) corespund suprafeței interioare a mantalei rezervorului, ele dezvoltându-se la nivelurile sudurilor inelare (superioară și interioară) dintre șaua de consolidare și virola inferioară a mantalei sferice.

Prin urmare, în afara monitorizării îmbinărilor sudate nominalizate anterior, se recomandă efectuarea unei atente supravegheri a stării defectologice la nivelul suprafeței interioare a mantalei, în zonele adiacente sudurilor inelare dintre șa și virola inferioară. Eventuala apariție a unor fisuri, în această regiune, generând efecte concentratoare suplimentare, poate conduce la atingerea limitei de curgere și la producerea deformațiilor plastice corespunzătoare fiecărui ciclu de presurizare-depresurizare, existând posibilitatea amorsării unei cedări prin fisurare-fracturare.

Bibliografie

1. PAVEL,A., POPESCU,D. și MIHĂILESCU,M., Evaluarea riscului tehnic la sfera de hidrogen prin studiul și cercetarea experimentală și analitică privind disponibilitatea de capacitate portantă, în condiții corespunzătoare de securitate tehnică și eliminare a riscului inacceptabil în exploatare. Universitatea din Ploiești, 1993 (Contract de cercetare științifică nr.763/1993, beneficiar S.C. Chimcomplex S.A. Borzești
2. POPESCU,D., Algoritm general pentru calculul joncțiunilor axial-simetrice de componente și structuri de tip înveliș de revoluție (Manuscris - Fondul "Fiabilitate", Universitatea din Ploiești), 1992
3. *** ASME Pressure Vessels Code, Section VIII, Division 2. New-York, ASME, 1992
4. PAVEL,A., Elemente de inginerie mecanică (pentru petrochimie). București, Ed. Didactică și Pedagogică, 1981

Intrat în redacție: 14 III 1994



BIOTEHNOLOGIE

Compuşi parachinometanici IV

Formarea compuşilor parachinometanici (pQM) având ca punct de plecare compuşii cu structură flavonică îşi are originea, aşa cum am arătat în articolul precedent, nu numai în componenta ligninică, dar şi în cea fluoroglucinică. Este un fapt suficient comentat potenţialul chinogen (în sensul de formare a structurilor pQM-ice) al componentei ligninice a structurilor flavonice. Componenta fluoroglucinică, însă nu poate dezvolta un asemenea potenţial decât în conexiune cu cea ligninică de la care împrumută componenta metilenică. Proprietăţile chimice clasice ale compuşilor flavonici (aşa cum este cazul 5,7-dihidroxiflavonelor) cu componentă fluoroglucinică propriu-zisă lasă destul de clar să se întrevadă posibilitatea formării structurilor pQM-ice. În unele situaţii, cum este cazul unor antociani, chiar structurile ligninice manifestă o certă înclinaţie naturală de a adopta o structură de tip pQM-ic. O asemenea situaţie (ca şi de altfel cea de mai sus) este prezentată în figura 1.

Aşa cum se observă din figura 1, în cazul cianidinei (de culoare roşie) prin tratare cu alcalii se formează mai întâi o chinonă violetă, iar apoi fenoxidul albastru al acestuia. În mod deosebit structura beneficiază de o stabilizare deosebită prin chelatizare cu ionul unui metal, fie el tranziţional (cu deficit nominal de sarcină, cum ar fi de exemplu Fe^{+++}), fie el uşor (cu deficit global de sarcină, cum ar fi de exemplu Al^{+++}). Remarcabil în această situaţie este faptul că are loc totodată şi o intensificare a culorii compusului, care din albastru devine albastru închis. Deosebit de importantă însă în această situaţie rămâne constatarea că structura pQM-ică în discuţie reprezintă o structură de semiacetal a unui derivat *p*-hidroxi-benzaldehidic în care legătura C-H a fost substituită printr-o legătură C-C. Cu alte cuvinte atunci când comentam izomerizarea alcalină a aldehidei salicilice [1] puneam problema procesului similar pentru aldehida *p*-HO-benzoică. Iată însă că în situaţia prezentă derivatul cetonic omolog manifestă acest tip de izomerism pQM-ic. Situaţia este favorizată de acetalizarea ciclizantă realizată cu ajutorul grupei -OH fenolice a nucleului aromatic. Aşa cum se întâmplă şi în alte cazuri

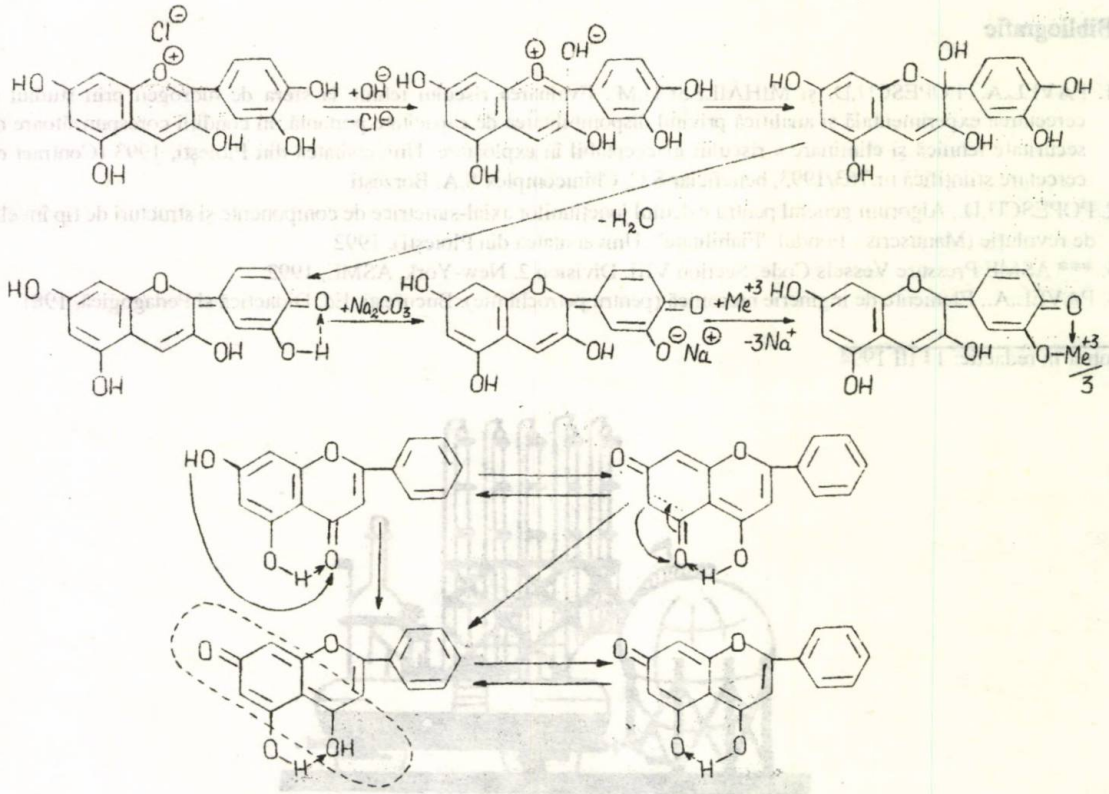


Fig. 1

(vezi fuscina, de exemplu) structura pQM-ică este stabilizată printr-o L_H sau printr-o chelatizare cu cation metalic. Inutil să se mai menționeze faptul că și în cazul altor compuși din familia flavanului, formarea structurii pQM-ice poate avea loc cu mai multă sau mai puțină ușurință. În această ordine de idei un caz aparte și deci interesant, îl constituie *p*-hidroxi-calconele care pot fi considerate formă anhidră a unui derivat al alcoolului benzilic și care pot deveni structuri pQM-ice fie printr-o izomerizare (care ar plasa atomul de H al grupei -OH fenolice la atomul de carbon al legăturii duble din vecinătatea grupei CO și ar determina "migrarea" legăturii duble între nucleul aromatic și atomul de carbon vecin al catenei), fie printr-o adiție de apă (cu formarea consecutivă a structurii de alcool benzilic deja amintită) și apoi prin eliminarea grupei -OH alcoolice cu atomul de H grupei OH fenolice. În fine, formarea acestor structuri (pQM-ice) la componentele "ligninice" nu este altceva decât menținerea unei proprietăți chimice deja stabile a acestui grup de metaboliți. Interesantă rămâne însă problema posibilității de formare a acestor structuri în cazul componentelor fluoroglucinice a compușilor flavonici. Este vorba despre 5,7-dihidroxi-flavone pentru care este foarte bine cunoscută o proprietate chimică numită: reacția de metilare"nucleară". O asemenea reacție nu este posibilă decât în temeiul unui proces, de altfel temeinic dovedit [2], de izomerizare a 5,7-dihidroxi-flavonelor, prin care cele două grupe-OH fenolice devin cetonice, iar grupa cetonică a inelului piranic devine enolică. Pe această cale se formează, așa cum se observă în figura 1, în modelul fluoroglucinic, o structură incipient pQM-ică. În această structură se exercită efectul stabilizator al structurii prin închiderea unui ciclu chelatic printr-o L_H între proaspăt enolizata grupă CO flavonică și grupa CO din poziția 5. Să nu se uite că o structură chelatică între cele două grupe exista și înainte, numai că sensul fizic al L_H era invers. Interesant este însă faptul că aceeași structură chelatică persistă, de astă dată cu posibilitatea de a stabili închiderea ciclului prin L_H în oricare dintre cele două sensuri posibile, dacă gruparea CO din poziția 5 s-ar reenoliza. Producerea acestui ultim fenomen ar conduce de fapt la edificarea unei structuri pQM-ice propriu-zise (și marcată în figura 1 printr-un contur eliptic punctat). Presupunem că o asemenea structură poate apare nu numai prin varianta ocolitoare dar, în egală măsură, și prin procesul direct al migrării atomului de H al grupei -OH numărul 7 la gruparea CO flavonică. În sprijinul unei asemenea presupuneri însă vine și faptul că gruparea fenolică -OH din poziția 7 este mai reactivă decât cea din poziția 5. Această diferență de reactivitate este rezultatul multiplelor posibilități de chelatizare, așa cum de altfel rezultă și din figura 1. Oricum asemenea posibilitate (de formare a unei asemenea structuri pQM-ice) nu ar putea fi discutată în absența unei legături C-O sau C=O la primul atom de carbon al catenei. Dovada corectitudinii unei asemenea presupuneri și totodată confirmarea cea mai bună a ei nu ar putea fi decât existența unor derivați naturali cu o asemenea structură pQM-ică. În fine, dar nu în ultimul rând existența unei asemenea posibilități ar mai trebui să răspundă la întrebării, în fond logică: care este finalitatea biologică a existenței unor asemenea compuși, prin urmare și a unor asemenea structuri cu reactivitate mărită ? Existența unei anumite rațiuni fiziologice ar fi de natură să aducă anumite precizări utile într-o asemenea discuție. Din acest punct de vedere credem că răspunsul poate fi oferit, cel puțin în parte, de către constatarea practică a rolului general antibiotic al compușilor flavonici a căror prezență în lemnul (și în general în corpul) plantelor exercită un rol represiv contra insectelor și microorganismelor. Este prin urmare normal, în lumina acestor fapte, ca acești compuși să aibă o cuvenită agresivitate chimică în raport cu dăunătorii menționați, după cum este la fel de logic faptul ca o asemenea agresivitate chimică să fie rezultatul unei reactivități ridicate. Ori realizarea unei asemenea reactivități este realizabilă în mod vizibil tocmai prin formarea unor structuri pQM-ice. Faptul este consonant și cu mai vechea constatare că anumite antibiotice notorii au tocmai structuri pQM-ice [3] existând chiar și sisteme cunoscute de tip Q⇔ HQ, care permit activarea și dezactivarea controlată a acestor structuri pQM-ice așa cum este cazul fuscină ⇔ dehidrofuscină. Revenind la problema existenței unor structuri naturale "înghețate" de acest tip, pe care de altfel le vom și prezenta în continuare, atragem atenția asupra unui fapt de o importanță evolutivă deosebită. Este vorba de posibilitatea celor două componente ale sistemelor flavonice (componentele ligninice și componentele fluoroglucinice) de a genera structuri pQM-ice. Este în afara oricărei discuții că primul element pQM-ogen este cel ligninic. Din punct de vedere evolutiv edificarea structurilor pQM-ice pe seama elementului fluoroglucinic pare mai recentă. Aparte de acceptarea sau respingerea acestui punct de vedere, a cărui paternitate și susținere ne-o asumăm, rămâne evidentă chestiunea diferenței evolutive de moment de apariție a celor două căi de realizare a structurilor pQM-ice flavonice (respectiv ligninice și fluoroglucinice). Această

chestiune însă atrage după sine constatarea că de fapt rolul antibiotic al flavonelor prin edificarea structurilor pQM-ice constituie o direcție evolutivă caracteristică a acestora și că prin urmare problema stucturilor pQM-ice flavonice este o trăsătură mai generală a metabolismului vegetal și deci merită o cercetare mai atentă. În raport cu această observație apare ca necesară, de asemenea, și examinarea aspectului genetic al chestiunii sau cel puțin considerarea sa practică deosebit de atentă din perspectiva posibilităților de interferență cu multe procese biotehnologice. Și desigur că un sens practic de viitor este și acela al structurilor flavonice de sinteză sau semisinteză (practicate chiar pe calea unor biotehnologii) prin care să se poată obține anumite antibiotice puternice și care totuși să manifeste toxicități nesemnificative pentru organismul uman (având în vedere prezența flavonelor în alimentația vegetală a omului în lungul întregii sale existențe de la apariție până în prezent). Revenind însă din terenul acestor preocupări pragmatice vom trece la prezentarea unor structuri pQM-ice de tip fluoroglucinic care se întâlnesc la unii compuși de tip flavonic. Prezentarea unora dintre aceștia este făcută în figura 2.

În prezentarea acestor compuși am avut în vedere și aplicarea unui anumit minim de practicare a criteriilor biochimiei evolutive. Prin aceasta s-a urmărit sublinierea unor circumstanțe de biochimie evolutivă prin care să fie ilustrată unitatea punctului de vedere al biosistemelor care au considerat structura pQM-ică a derivaților flavonici ca importantă și caracteristică întregii molecule flavonice chiar în acele etape ale evoluției când componentul cel mai pQM-ogen (i.e. componentul ligninic) era în imposibilitatea de a se manifesta drept generator de structuri pQM-ice (din lipsa cuvenitei hidroxilări a grupei fenil a structurii ligninice). În aceste condiții necesitatea manifestării sistemului flavonic drept generator de structură pQM-ică a forțat formarea acestei structuri pe seama componentei fluoroglucinice, deși în mod statistic structurile ligninice sunt cele care au cele mai mari disponibilități în acest sens. Este deci o dovadă a felului unitar în care biosistemul privește molecula flavonică pentru care formarea structurii pQM-ice este considerată ca fiind una din proprietățile fundamentale. În figura 2 sunt prezentați compușii: (I) - dracorodina și (II)-dra-corubina izolați din "sângele dracului", o rășină formată din sucul fructelor de Calamus draco, Dacmonorops draco, Dracaena draco, Dracaena cinnabri și Pterocarpus draco, precum și compusul (III) - carajurina, izolat din frunzele de Bignonia chica. De asemenea este prezentată și o posibilă cale de formare a acestor compuși. Este în limitele celei mai sumare observații faptul că acești compuși formează o familie structurală (și încă una foarte bine individualizată). Este de asemenea vizibil faptul că, și aceasta conferă prezentării acestor compuși valoarea de probă, acești compuși sunt derivați flavonici cu structură pQM-ică în zona fluoroglucinică a moleculei flavonice. De altfel în figura 2, această structură (pQM-ică) este încadrată pentru fiecare compus într-un contur punctat eliptic. Existența acestor compuși ar fi

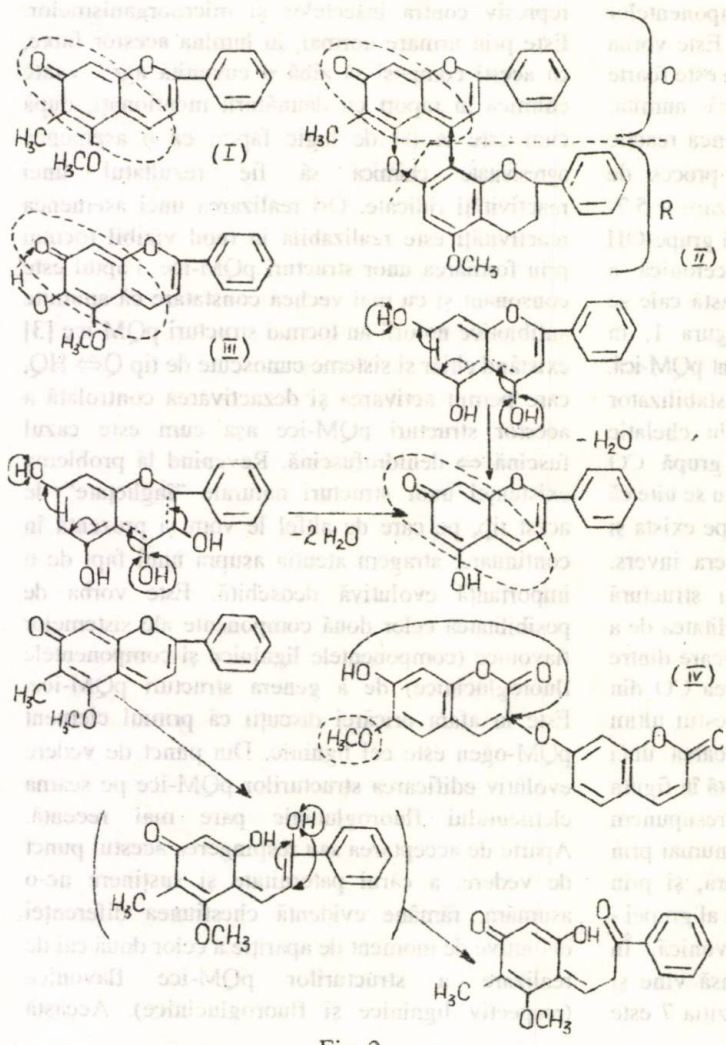


Fig. 2

(exceptând lipsa grupei CO) dovada posibilității formării structurilor pQM-ice prin utilizarea grupei fenolice -OH din poziția 7 (cea mai reactivă) și a atomului de carbon exociclic din poziția para față de această grupă. Grupei fenolice -OH din poziția 5 (mai puțin reactivă) îi va fi rezervat rolul mai puțin spectaculos de agent de cuplaj eteric în realizarea structurii compusului (II). Găsim deosebit de semnificativ faptul că structurile pQM-ice se găsesc la cei doi compuși, (I) și (II) ale căror structuri sunt relativ simple și în care se poate recunoaște, cu multă ușurință, structura flavanică (nici măcar flavonică). De altfel existența acestor compuși (toți trei) ca derivați flavanici și nu flavonici este într-o deplină armonie cu faptul că gruparea fenilică nu este hidroxilată.

Acest ultim fapt (nehidroxilarea) pledează pentru caracterul arhaic al compusului (căci în calitate de componentă ligninică această grupare fenilică ar ocupa poziția zero în seria monomerilor precursori ai ligninei). De asemenea această nehidroxilare este în deplină concordanță cu absența grupei CO flavonice, chiar legăturile duble din heterociclu neputând fi interpretate altfel decât drept respectarea unui nivel minim de oxidare (și care în orice caz nu trebuie nicidecum depășit). Cei trei compuși reprezintă un caz fericit de "înghețare" a unor structuri pQM-ice. Desigur nu putem spune că ne aflăm în fața unei situații întâmplătoare și rațiunile fiziologice probabil că nu vor întârzia să se arate. Rămâne deschisă în mod indiscutabil problema utilității metabolice a acestor compuși pentru care, de regulă, reactivitatea ridicată a sistemului pQM-ic este cea care determină rolul fiziologic al lor. Acest fapt impune atenției noastre chestiunea stabilirii mecanismului de activare a acestor compuși. Cea mai generală soluție, credem noi (având în vedere datele structurale prezente), ar fi scindarea hidrolitică a legăturii eterice care închide heterociclul piranic. Să se observe că într-o asemenea situație, prezentată în figura 2, se vor forma o grupare -OH fenolică la nucleul pQM-ic și o grupare enolică la atomul de carbon legat de gruparea fenil. Este dincolo de orice discuție că această grupare enolică nu va întârzia să devină una cetonică în a cărei vecinătate va apare o grupare $-CH_2-$, iar de partea cealaltă a acesteia (a grupării $-CH_2-$, vezi figura 2) va apare liberă structura pQM-ică. Aceasta, scăpată de efectul stabilizant al conjugării se va manifesta probabil la adevărata valoare a reactivității sale. Să mai observăm faptul că structura fenil-cetonică formată, din lipsa unei grupe fenolice-OH în poziția para, nu va putea constitui o concurență la formarea altei structuri pQM-ice (care însă oricum nu va poseda reactivitatea primei). De altfel o asemenea structură va tinde să refacă heterociclul prin eliminarea apei între grupa -OH fenolică și grupa -OH enolică formată prin izomerizarea, care ar conduce la formarea celei de a doua structuri pQM-ice. Această posibilitate va trebui însă considerată cu toată seriozitatea în cazul proantocianilor propriu-ziși unde ea s-a dovedit (fig.1) a fi o realitate deosebit de caracteristică. Desigur mecanismul activării acestor compuși ar putea fi și altul. În ceea ce ne privește însă nu credem într-o asemenea posibilitate. O altă chestiune, cel puțin la fel de importantă, rămâne însă aceea a biogenezei acestor compuși. În acest sens desigur, cea mai prudentă (și logică) linie de conduită rămâne să căutăm precursorii acestor compuși printre compușii naturaliv înrudiți și să căutăm să găsim procesele care i-ar putea lega. Pe acestă linie în figura 2 am făcut propunerea unor procese deosebit de simple și care își găsesc suficiente și convingătoare analogii (credem noi) în chimia organică. Unul dintre aceste procese reprezintă o deshidratare dublă a unei molecule proantocianice care ar avea catena laterală fenilică nehidroxilată. Procesul transanular al deshidratării prin care se formează structura pQM-ică amintește suficient de mult una din reacțiile fenolftaleinei. Cealaltă posibilitate, care constă dintr-un proces unic de eliminare a apei, pornește de la o structură flavonică a cărei grupă CO a fost în prealabil redusă la CH-OH așa cum se prezintă de o anumită manieră situația în cazul unui alt compus natural (i.e. hemloctaninul). Referindu-ne în mod deosebit la structurile compușilor (I), (II) și (III) se impun unele observații. Astfel, pornind de la faptul, mai mult decât vizibil, că toți acești compuși fac parte din grupa flavanului, este caracteristică prezența în componenta ligninică a acestuia a grupei fenilice nehidroxilate. Acest fapt constituie o dovadă a vechimii acestor structuri în care componenta ligninică are o structură anterioară structurilor omologate de evoluție.Tot în acest sens pledează și raritatea certă a acestor structuri ligninice nehidroxilate. Este de asemenea remarcabilă și totodată semnificativă(cu cât este vorba de taxoni bine diferiți) asemănarea dintre structurile (I) și (III). Diferența se referă la una și aceeași poziție (poziția 6) în care la compusul (I) se găsește o grupare $-CH_3$ (ca și cum aceasta ar fi făcut obiectul unei "metilări nucleare") iar la compusul (III) este vorba de o grupă fenolică -OH. Această situație ridică problema unei oarecare echivalențe a celor două grupe. Care va fi aceea ? Greu de spus. Totuși în privința compusului (III) poziția grupei -OH fenolice nu este chiar lipsită de consecințe.

Amplasamentul său orto, ar face posibilă în mod teoretic realizarea unei structuri orto-chinonice. Cum acest fapt este refuzat de realitatea acestei structuri, apare ca firească încheierea că ne aflăm în fața unei opțiuni *p*-chinonice a biosistemului. Ceva mai mult, în această situație grupa -OH fenolică nu numai că nu concurează structura pQM-ică. Din contră, ea o stabilizează printr-o structură chelatică realizată printr-o L_H. situație deja întâlnită și la unele antibiotice deja prezentate tocmai pentru structurile lor pQM-ice. În fine, dacă pentru compușii (I) și (III) similitudinile structurale pot apărea ca surprinzătoare (aceasta doar excluzând un mecanism biochimic mai general) în cazul perechii (I)-(II) lucrurile ar părea ceva mai normale având în vedere sursa de sinteză comună. Compusul (II) este în raport cu (I) un produs de biodimerizare.

Dar nu unul oarecare. Este vorba despre o dimerizare asimetrică în cursul căreia cei doi "monomeri" suferă o serie de transformări prin care ei dobândesc individualități foarte caracteristice, pe care nu ne putem reține să nu le atribuim aplicării în această biosinteză, a conceptului clasic de colorant în care coexistă una și aceeași structură aflată în formă redusă (R) altă dată oxidată (O). Așa după cum se poate observa în figura 2, compusul (II) conține o linie punctată care separă cele două componente marcate în figură prin siglele O și R. Este remarcabil faptul că cele două unități monomere urmează o conduită impresionant de unitară, fiecare în sensul său. Astfel componenta O este oxidată la nucleul C_6 (unde prezintă structura parachinoidă) a tipului pQM-ic), dar și la heterociclu în timp ce nucleul R adoptă la nucleul C_6 o structură strict benzoidă iar la heterociclu se manifestă un fenomen total de reducere în comparație cu structura omoloagă a unității O (având în locul celor două legături duble două legături simple). De asemenea se mai constată faptul că între cele două unități (O și R) mai există încă o diferență: forma O conține în plus o grupare $-CH_3$ pe care o găsim și la monomerul" necuplat reprezentat de compusul (I). În afara celor spuse la timpul tratării acelui compus, credem potrivit să atragem atenția asupra unui posibil rol interdictiv al acestei metilări (ca și al oxidrilării, de altfel, în cazul compusului (III) prezentat și el anterior). Obiectul unei asemenea interdicții nu poate fi altul decât procesul dehidrogenant de tip 2Ar-H→Ar-Ar+2H o proprietate foarte caracteristică pentru compușii fenolici, mai ales în cazul pozițiilor orto (sau di orto cum este cazul aici) în raport cu grupe -OH fenolice sau grupe CO chinonice. Este evident că un asemenea proces, care constituie o dimerizare spontană, este respins ab initio în condițiile în care un set întreg de reacții biochimice concurează pentru realizarea unei dimerizări foarte sever controlate care conduce la o structură deosebit de specializată, cum este structura (II). În fine, absența acelui metil interdictiv în unitatea R, face necesară considerarea ideii că acel proces dimerizant ar fi contrar rolului fiziologic al structurii oxidate, însă ar fi total inofensiv în cazul structurii reduse (deși în cazul acesteia procesul ar fi încă și mai probabil). Asupra grupei $-CH_3$ (din grupa $-OCH_3$ a compușilor (I), (II) și (III) se poate spune, examinând structura compusului (II), că ar avea un rol interdictiv față de un eventual proces de dimerizare. În fine, deși nu ne propunem prezentarea fenomenului dimerizării facem totuși observația că el este rezultatul a două procese destul de diferite a căror finalizare o constituie apariția heterociclului de legătură (bisectat în figura 2 prin linia punctată de separație a structurilor monomerice O și R). Aceste două procese sunt: a) o eterificare prin eliminarea (teoretică a apei) între grupele -OH, numărul 5 din nucleul O și -OH, numărul 7 din nucleul R; b) o dehidrogenare de tip 2Ar-H→Ar-Ar+2 H între pozițiile 4 (la nucleul O) și 8 (la nucleul R). În ambele situații se constată unele aspecte particulare. În cazul eterificării, aceasta are ca loc de manifestare cele două poziții oxidrilice mai reactive (5 și 7). În ceea ce privește procesul dehidrogenării este remarcabil faptul că este vorba de asemenea de poziții foarte caracteristice unor metaboliți ceva mai deosebiți (în general mai rari și am spune noi, mai dinspre începutul evoluției acestui tip de sinteze). Pentru unitatea O, poziția este cea caracteristică hemloctaninului, în timp ce pentru unitatea R poziția dehidrogenării este cea caracteritică legăturii dehidrogenante din bisflavone (indiferent că este vorba de legături C-O sau C-C). În figura 2 legătura dehidrogenantă C-C a fost figurată printr-o săgeată amficefală iar închiderea eterică a ciclului de legătură a fost reprezentată prin cele două valențe C-O în care valențele se reprezintă prin săgeți cu vârful îndreptat spre punctul de închidere a ciclului (i.e. atomul de oxigen). Să facem în final observația că structura compusului (II) se înscrie destul de bine nu numai în categoria biodimerilor dar în egală măsură și în clasa chinhidronelor intramoleculare, conținând în aceeași moleculă practic aceeași unitate odată sub forma chinonică (O), altă dată în forma hidrochinonică(R). Legarea fermă a celor două unități este rezultatul unui proces mult prea complicat pentru a putea fi considerat întâmplător. Pe de altă parte diferențele dintre unitățile O și R

par a materializa intenția fermă a biosistemului de a opri sinteza la etapa dimerică (se cunosc și cazuri în care se ajunge în cazul unor compuși C_6 la tri și la tetrameri). Existența grupei $-CH_3$ din unitatea O ar putea creea, desigur, unele rețineri în utilizarea termenilor de biodimer și dimerism. Totuși, prezența acestei grupe trebuie considerată accesorie, în sensul că ea nu este de natură să conteste aspectul general al procesului, decât în mod formal. De fond, însă, prezența acestui substituent (căci noi îl considerăm în mod ferm un substituent) trebuie să aibă rolul de a consolida starea dimeră. În ce scop, aceasta este o altă chestiune. De altfel situația cunoaște numeroase situații precedente. În figura 2 a fost reținut exemplul dafnoretinei-compusul (IV)-izolat din fructele de Daphne mezerum și Daphopsis racemosa. După cum se observă (cercul punctat) diferența dintre cei doi monomeri o constituie gruparea $-OCH_3$. Legătura dimerică este eterică (săgetata O→C) și se stabilește dehidrogenant. Cu titlul de bun de inventar menționăm și aici o posibilă formare de structură pQM-ică precum și caracterul interdictiv anti ortochinonic al metilului metoxilic. Reținem însă ca foarte importantă existența acestor compuși în calitatea lor (ca fosilă biochimică) de dovadă a posibilității de conversie a părții fluoroglucinice a structurilor flavanice în compuși pQM-ici. Dar în același timp asupra formării dimerului compusul (II) rămâne deosebit de interesantă legătura dihidrogenantă 4 - 8'. În acest sens în cele ce urmează vor fi prezentate încă două situații, una referitoare la o dimerizare dehidrogenantă 4 - 4', iar alta referitoare tot la o dimerizare dehidrogenantă care are ca obiect, de asemenea poziția 8 dar care implică la cealaltă extremitate a legăturii componenta aromatică a structurii flavonice. Ambele exemple fac parte tot din chimia flavonelor și prezintă conexiuni consistente cu chestiunea formării structurilor pQM-ice. Prin urmare, prima situație va fi prezentată în figura 3 în care se discută chestiuni legate de structură și metabolismul compusului (V) - hemloctaninul, izolat din scoarța de Tsuga canadensis.

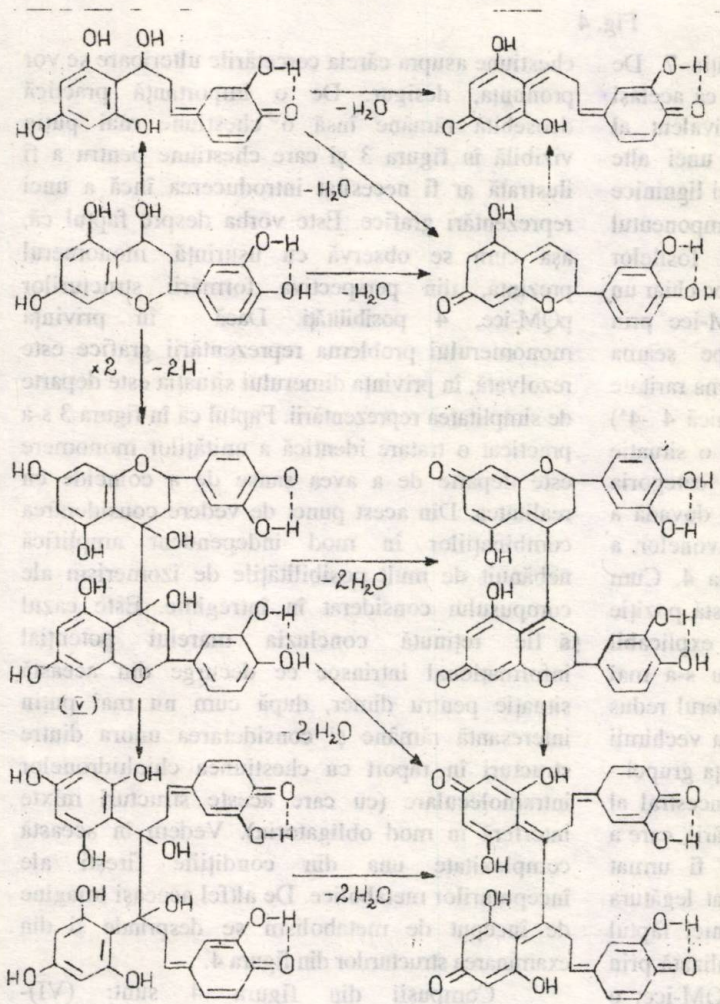


Fig. 3

Așa cum se poate observa din examinarea structurii hemloctaninului, acesta este un dimer și legătura dimerizantă este o legătură 4 - 4'. Compusul este o di-izo-catehină care are gruparea alcoolică -OH în poziția 4 în loc de 3, așa cum se prezintă situația la catehinele propriu-zise. Existență acestui compus ridică, prin însăși existența lui, problema unui precursor monomeric izocatehinic prin a cărui dehidrogenare (fig. 3) să se formeze. De asemenea, un asemenea compus este pasul firesc de trecere de la structura flavanului (în care structura heterociclului este total dehidrogenată) la structura flavanonei și apoi flavonei și chiar a flavonolului, mai târziu. Disponibilitatea poziției 4 pentru asemenea proces este deosebit de interesantă și desigur precizarea mecanismului acestui proces ar fi de natură să răspundă mai multor întrebări. În fine, aparte de mecanismul desfășurării sale, procesul dimerizării în poziția 4 rămâne o realitate. Deosebită însă rămâne, atât pentru monomer cât și pentru dimer, posibilitatea formării unei structuri pQM-ice prin eliminarea (sub forma unei molecule de apă) a grupei -OH din poziția -OH din poziția "dimerică" și a atomului

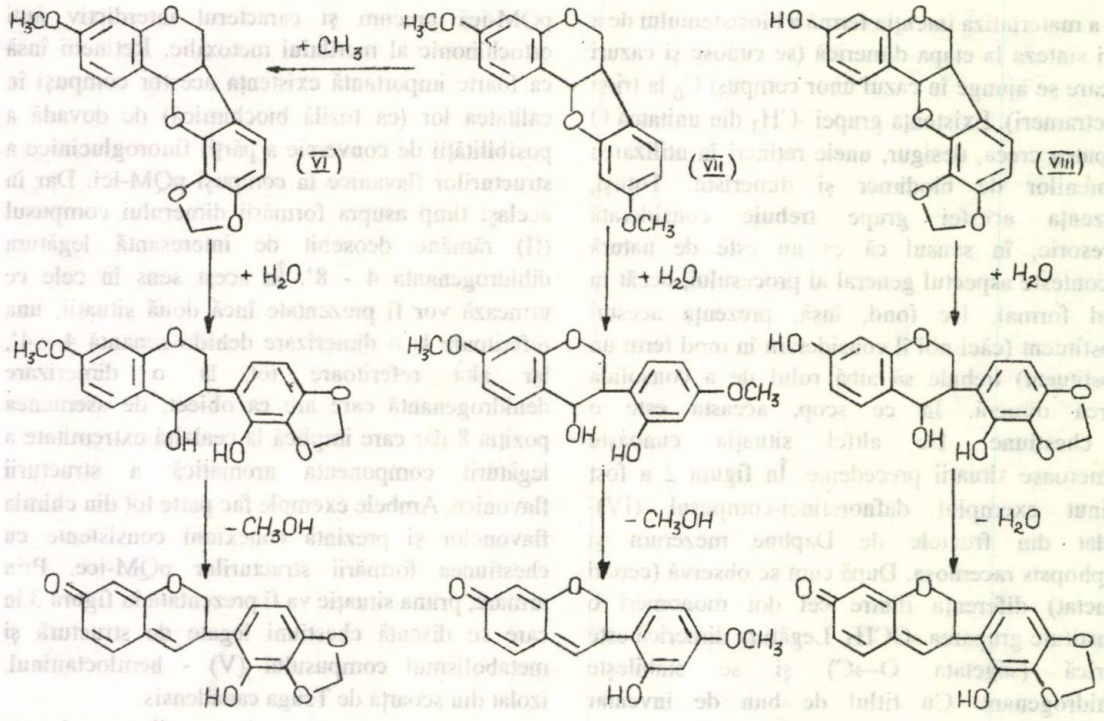


Fig. 4

de H al grupei -OH fenolice din poziția 7. De asemenea este demn de reținut și faptul că același mecanism de eliminare (sau un echivalent al acestuia) poate conduce la formarea unei alte structuri pQM-ice la nivelul componentei ligninice a compusului. În acest caz, deoarece componentul aromatic ocupă poziția II în seria fosilelor precursorilor ligninici [4] ar putea avea loc chiar un proces de stabilizare a structurii pQM-ice prin realizarea unei structuri chelatice pe seama stabilirii unei L_H. Având în vedere extrema raritate a acestei situații (biodimerizarea flavonică 4 -4') considerăm că acest compus ilustrează o situație evolutivă timpurie, îl încadrăm în categoria fosilelor biochimice și îl considerăm o dovadă a vechimii în metabolismul dimeric al flavonelor, a legării unităților monomere prin poziția 4. Cum însă evoluția ulterioară a făcut din această poziție locul de amplasare a grupei CO este explicabil pentru ce mai apoi această direcție nu s-a mai manifestat. De asemenea reținem caracterul redus al heterociclului ca pe o nouă dovadă a vechimii metabolice a acestui compus, iar prezența grupei -OH în poziția 4 ca pe un precursor ancestral al viitoarei grupe CO. Este posibil ca oxidării, care a condus la formarea grupei CO, să-i fi urmat oxidarea (dehidrogenantă) care a generat legătura dublă. De asemenea, nu este exclus nici faptul că formarea legăturii duble să fi fost realizată prin intermediul tocmai al unor structuri pQM-ice; o chestiune asupra căreia cercetările ulterioare se vor pronunța, desigur. De o importanță practică deosebită rămâne însă o chestiune mai puțin vizibilă în figura 3 și care chestiune pentru a fi ilustrată ar fi necesitat introducerea încă a unei reprezentări grafice. Este vorba despre faptul că, așa cum se observă cu ușurință, monomerul prezintă, din perspectiva formării structurilor pQM-ice, 4 posibilități. Dacă în privința monomerului problema reprezentării grafice este rezolvată, în privința dimerului situația este departe de simplitatea reprezentării. Faptul că în figura 3 s-a practicat o tratare identică a unităților monomere este departe de a avea șanse de a coincide cu realitatea. Din acest punct de vedere considerarea combinațiilor în mod independent amplifică nebănuit de mult posibilitățile de izomerism ale compusului considerat în întregime. Este cazul să fie reținută concluzia marelui potențial informațional intrinsec ce decurge din această situație pentru dimer, după cum nu mai puțin interesantă rămâne și considerarea unora dintre structuri în raport cu chestiunea chinhidronelor intramoleculare (cu care aceste structuri mixte interferă în mod obligatoriu). Vedem în această complexitate una din condițiile firești ale începuturilor metabolice. De altfel aceeași imagine de început de metabolism se desprinde și din examinarea structurilor din figura 4.

Compușii din figura 4 sunt: (VI)-

pterocarpina, din lemnul de Pterocarpus sp. (VII)-homopterocarpina, tot din lemnul de Pterocarpus sp. şi (VIII)-demetil-pterocarpina, din lemnul de Andria imersa. Este însă irelevantă examinarea acestor structuri ca atare. Ceea ce se poate observa din examinarea structurilor originare este faptul că toţi aceşti compuşi sunt derivaţi izoflavonici în care apare în plus şi un nucleu dihidrofuranic. Recurgând însă la deschiderea hidrolitică a structurii dihidrofuranice (rândul doi în figura 4) devin posibile anumite concluzii asupra structurilor în discuţie pe care însă le vom discuta împreună şi cu alte observaţii care sunt consecinţe directe ale acestui proces teoretic (hidroliza inelului dihidrofuranic). În primul rând este reţinut faptul că toţi aceşti compuşi sunt prezentaţi în lignina unor specii vegetale extrem de apropiate, astfel încât s-ar putea vorbi despre o trăsătură de taxonomie biochimică tipică şi care ţine în mod cert de metabolismul precursorilor ligninici. Este însă vorba de un metabolism primitiv aşa cum reiese din anumite trasături structurale. Deşi derivaţi izoflavanici, compuşii sunt în acelaşi timp şi compuşi izocatehinici (prin forţa împrejurărilor, căci gruparea -OH se găseşte în poziţia 4 în timp ce în poziţia 3 se află substituentul fenilic aşa cum este firesc în cazul flavanilor). Existenţa unei asemenea grupe (-OH) în poziţia 4 (fie ea şi blocată printr-o structură dihidrofuranică) face compusul să intre în acelaşi grup cu hemloctaninul. Se constată însă un fapt deosebit de interesant : deşi această grupă este obiectul unui blocaj furanic, evident interdictiv pentru edificarea unei structuri pQM-ice, interdicţia este limitată în sensul că structurii fluoroglucinice nu îi lipseşte gruparea fenolică -OH din poziţia 7, la compusul (VIII) aceasta chiar nu are blocajul metilic, în timp ce în poziţia 5 la nici unul dintre compuşi nu există gruparea fenolică -OH caracteristică pentru structura fluoroglucinică. Această situaţie este caracteristică începutului acestui metabolism şi se va reîntâlni şi la un alt taxon, Gingko biloba, care este binecunoscut pentru poziţia sa de fosilă vie. Faptul, în sine, are semnificaţia, menţinerii chiar de la începuturile evoluţiei, a posibilităţilor structurale minime care să asigure formarea structurilor pQM-ice la unităţile fluoroglucinice. Tot pe linia caracterului de fosilă biochimică a celor trei compuşi trebuie reţinută şi o altă caracteristică structurală a celor trei compuşi: aplicarea combinată în unitatea ligninică a două manevre interdictive: metilarea ($-CH_3$) şi formilarea ($-CH_2-$). De asemenea apare rudimentară şi structura ligninică în raport cu cea hidroxi-flavanică, însă din punctul de vedere al inserţiei. Compuşii (VI) şi (VIII) apar (după hidroliză mai ales ca derivaţi ligninici evoluaţi, de gradul III (actual), însă amplasaţi neligninic în raport cu structura izoflavanică (adică plasaţi în poziţia meta în loc de para faţă de atomul de oxigen central). Această impresie ar putea rămâne definitiv dacă nu ar fi considerată situaţia compuşilor (VI) şi (VII), care de fapt sunt variante structurale ale aceluiaşi taxon. Altfel spus compusul (VI) provine din compusul (VII) prin oxidrilare. Dar compusul (VII) are o distribuţie a grupelor -OH caracteristică unei sinteze de tip fluoroglucinic, fapt care sugerează suficient de mult caracterul incipient al biosintezei acestor compuşi. În ceea ce priveşte

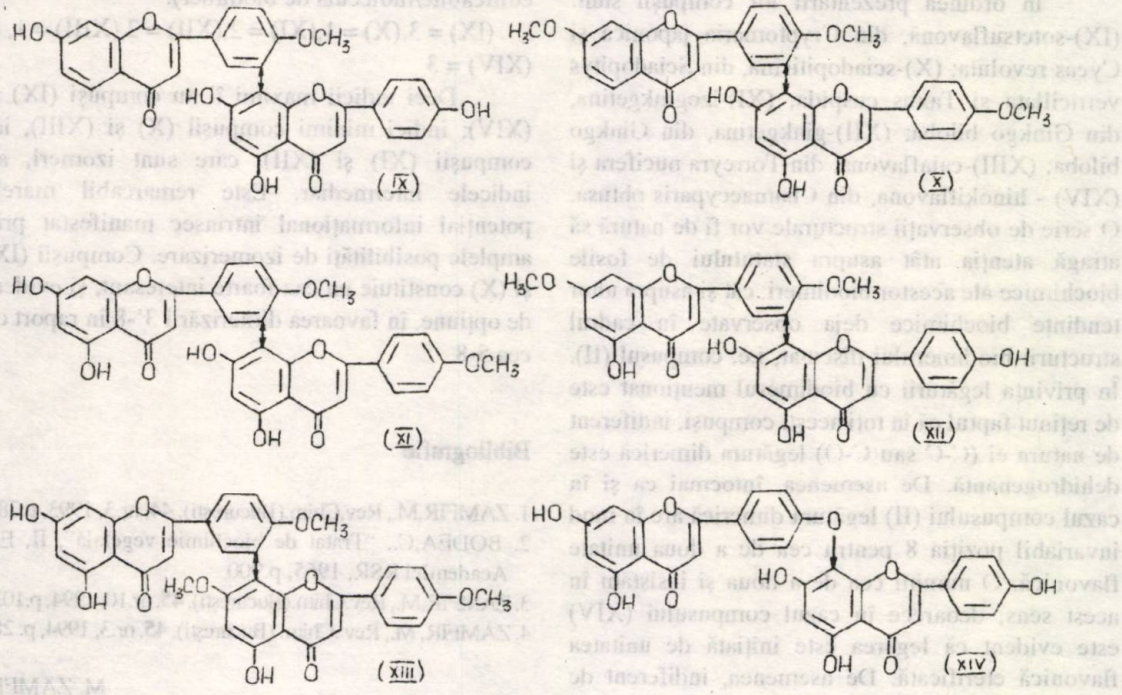


Fig. 5

posibilitatea formării unor structuri pQM-ice pe seama componentelor ligninice este evident că ea nu este semnificativă deoarece grupele -OH fenolice susceptibile de a juca un asemenea rol fac obiectul unor substituții interdictive metilice (-CH_3) sau metilenice (-CH_2-), iar cea de a doua grupă -OH (care ar trebui să existe la atomul de carbon terțiar al heterociclului) nu există. Asupra unei posibile formări de structură pQM-ică prin dehidrogenare (atomii de H ai atomului de carbon terțiar și al grupei fenolice -OH din poziția para; vezi figura 4). avem serioase rețineri. Din acest motiv în figura 4 a fost considerată numai prima posibilitate. Înainte de a încheia prezentarea acestor compuși 4-hidroxi-izo-flavanici ne vom permite observația că asemenea structuri eterice de tip ciclic există și în cazul compușilor flavanici propriu-ziși, un asemenea caz fiind peltoginolul (dar nu numai el). Reținem ca foarte importante pentru acești compuși două elemente structurale: a. existența unei grupe hidroxilice în poziția 4; b. existență configurației hidroxilice minime pentru edificarea structurii pQM-ice (i.e. existența grupelor -OH din pozițiile 4 și 7, chiar dacă ele sunt funcționalizate). Există însă, așa cum deja am mai spus, și un alt grup de compuși în cadrul cărora se întâlnesc principii structurale, care stau la baza constituției dracorubinei și dracorodinei. Este vorba despre compușii diflavonici, compuși de o mare importanță pentru tratarea chestiunii din punctul de vedere al biochimiei evolutive și al taxonomiei biochimice. Structurile acestor compuși se găsesc prezentate în figura 5.

În ordinea prezentării lor compușii sunt: (IX)-sotetsuflavonă, din Cryptomeria japonica și Cycas revoluta; (X)-sciadopitisina, din Sciadopitys verticillata și Taxus cuspida; (XI)-izoginkgetina, din Ginkgo biloba; (XII)-ginkgetina, din Ginkgo biloba; (XIII)-caiaflavona, din Torreyra nucifera și (XIV) - hinokiflavona, din Chamaecyparis obtusa. O serie de observații structurale vor fi de natură să atragă atenția atât asupra statutului de fosile biochimice ale acestor biodimeri, cât și asupra unor tendințe biochimice deja observate în cadrul structurii biodimerului discutat, i.e. compusul (II). În privința legăturii cu biodimerul menționat este de reținut faptul că în toți acești compuși, indiferent de natura ei (C-C sau C-O) legătura dimerică este dehidrogenantă. De asemenea, întocmai ca și în cazul compusului (II) legătura dimerică are în mod invariabil poziția 8 pentru cea de a doua unitate flavonică. O numim cea de a doua și insistăm în acest sens, deoarece în cazul compusului (XIV) este evident că legarea este inițiată de unitatea flavonică eterificată. De asemenea, indiferent de mijlocul practicat (dar de regulă prin metilare), în toți acești compuși, la prima unitate flavonică gruparea para hidroxilică fenolică este blocată. Aceasta este un proces interdictiv adresat formării structurilor pQM-ice. Pentru structurile floroglucinice ale primei unități flavonice există numai două soluții: compușii (X) și (XII) la care se produce o metilare interdictivă a formării structurilor pQM-ice. În cazul compușilor (IX) și (X) care pot fi considerați înrudiți (primul putând proveni din cel de al doilea printr-un proces dublu de metilare) se observă în unitatea floroglucinică absența grupei -OH fenolice din poziția 5, fapt pe care îl interpretăm ca pe o dovadă a caracterului mai primitiv al acestor compuși. De asemenea facem pe această linie observația generală că ambele componente ligninice (ale celor două unități flavonice) sunt unități care ocupă în seria precursorilor ligninici poziția I adică cea mai rudimentară. În privința celei de a doua unități flavonice se disting următoarele trei situații: a. existența ambelor posibilități de realizare a structurilor pQM-ice, cum este cazul compușilor (IX), (XII) și (XIV); b. posibilitatea formării structurilor pQM-ice numai la componenta floroglucinică, așa cum este cazul compusului (XIII). De asemenea ar trebui reținut și faptul că gruparea -OH fenolică din poziția 5 sau nu există (cum este cazul primilor doi compuși) sau există (cum este cazul celorlalți) dar dacă există nu este niciodată metilată. În privința potențialului chinogen (adică de formare a structurilor pQM-ice) compușii au următorii indici de pQM-izare (adică număr de structuri pQM-ice edificabile/moleculă de biodimer):

(IX) = 3,(X) = 1,(XI) = 2,(XII) = 2,(XIII) = 1, și (XIV) = 3

Deci indicii maximi îi au compuși (IX) și (XIV); indici minimi compușii (X) și (XIII), iar compușii (XI) și (XII), care sunt izomeri, au indicele intermediar. Este remarcabil marele potențial informațional intrinsec manifestat prin amplele posibilități de izomerizare. Compușii (IX) și (X) constituie un caz foarte interesant, și evident de opțiune, în favoarea dimerizării 3'-8 în raport cu cea 5-8.

Bibliografie

1. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(București), **44**, nr.3, 1993, p.280
2. BODEA,C., "Tratat de biochimie vegetală", II, Ed. Academiei RSR, 1965, p.900
3. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(București), **45**, nr.10, 1994, p.1021
4. ZAMFIR, M., Rev .Chim. (București), **45**, nr.3, 1994, p. 283

M. ZAMFIR

INDEX ALFABETIC DE SUBIECTE PE ANUL 1994

A

Absorbţia în coloană cu umplutură mobilă a gazelor rezultate la atacul nitric al fosforitelor, 3,213
Accidente şi avarii, consideraţii tehnice, 3,245
Acetat de vinil-benzen, date de echilibru lichid-vapori pentru sistemele ~,7, 578
Acid ε-aminocapronic, reacţiile izotiocianaţilor aromatici cu esterul etilic şi glicolic al ~,9, 756
Acid 2-cloropropionic, reacţia unor esteri ai ~, cu piridine, 7, 567
Acid 2,3-dihidroxichinoxalin-6-carboxilic, sinteză, 11, 965
Acizi graşi, vezi esteri metilici
Acid sulfuric, compoziţia optimă a gazelor în instalaţiile pentru fabricarea ~, 5, 409
Activatori utilizaţi în procesul de metalizare chimică a dielectricilor, 1, 29
Agenţi de dispersie rezolici, 11, 960
n-Alcani, oxidare, 5, 379; 12, 1062
n-Alcani, influenţa naturii catalizatorului asupra oxidării ~, 6, 451
Aluminiu, determinarea ~ în soluţii de tetracloroaluminat de cupru în toluen, 4, 347
Amoniac, sinteză, 8, 724
Analiza sedimentometrică, relaţii privind regimul, viteza şi dimensiunea particulelor în ~, 10, 921
Anozi, optimizarea grosimii stratului electrocatalitic de Co_3O_4 necesar pentru activarea unor ~, 1, 36
Ape reziduale, îndepărtarea recuperativă a vanadiului din ~ de la termocentrale, 12, 1091
Azot, determinarea capacităţii de adsorbţie a ~ din hidrogen pe cărbune activ, 6, 474

B

Benzine reformulate, obţinere, 1, 5
Biocataliza în medii neapoase, 11, 941
Bratu A. Emilian, 8, 643, 648, 650

C

Cadmiu, metodă spectrofotometrică de determinare a cadmiului în roci fosfatice, 3, 224
Carbocromen, determinare, 4, 323
Catalitică, cinetica procesului de reducere, 3, 208
Catalitică, oxidarea ~ a tetralinei la 1-tetralonă, 4, 299
Catalitice, utilizarea sitelor moleculare, 2, 109
Catalizatori, amestecuri sinegetice de ~, 12, 1057
Catalizatori complecşi, oxidarea n-alcanilor, 5, 379
Catalizatori hidrofobi pentru schimbul izotopic hidrogen-apă, 10, 888
Catalizatori de nichel, influenţa naturii suportului asupra proprietăţilor ~ 12, 1066
Catalizatori P_2O_5 - SiO_2, activitate, 4, 314; 6, 455
Catalizatori zeolitici, proprietăţi dielectrice, 12, 1072
Cataliză de transfer interfazic, 1, 14
Cataliza prin transfer interfazic solid - lichid, fără adaos de solvent, 2, 127
Cataliză prin transfer interfazic, utilizarea ~ la O-metilarea esterilor acidului salicilic, 10, 923
Cernătescu, R., 11, 939
Ciclohexen-2-onă, direcţii de valorificare, 10, 868
Cinetica arderii sulfului din minereu de origine vulcanică, 10, 893
Cinetica procesului de reducere catalitică a dioxidului de sulf cu oxid de carbon, 3, 208
Cinetica reducerii cu hidrogen a CuO şi $CuCr_2O_4$ din sisteme oxidice, 9, 786
Cinetica procesului de reducere catalitică a dioxidului de sulf cu oxid de carbon, 2, 116
Cinetica şi randamentele cuantice ale fotooxidării Fe(II) în sistemul fotocromic fier - iod, 3, 195
Clor, valorificarea soluţiilor reziduale, 2, 155
Clorurare, reacţia de ~ a clorhidratului de o-toluidină, 12, 1053
Cobalt, determinare prin spectrometrie de absorbţie atomică, 2, 135
Coloană cu umplutură mobilă, 3, 213
Coloranţi reactivi chinoxalinici, 11, 965
Coloranţi reactivi ftalocianinici, 9, 753
Coloranţi pe bază de 1-(2-benzotiazolil)-3-metil-5-pirazolonă, 3, 179
Complecşi liganzi micşti, utilizare în spectrofotometrie, 4, 330
Complecşi metalici de Cu(II) şi Ni(II) cu 5-hidroxi-6-mercato-7,8-benzofenazina, 6, 511
Compozite poliolefinice cu absorberi IR, 7, 548
Compuşi organici, vezi RMN
Compuşi organici fluoruraţi, vezi înlocuitori de sânge
Copolimeri stiren - divinilbenzen de tip "gel", 7, 560
Coroziune, comportarea la ~ a unor metale în alcooli impurificaţi ,4,342; 7, 614
Coroziune clorhidrică, studiu experimental, 7, 620
Coroziune, efecte inhibitoare determinate de derivaţi de alchilcianaminâ (fosfaţi şi boraţi) pentru oţelul carbon în medii de acid sulfuric, 1,68
Coroziunea oţelurilor inoxidabile, 3, 234
Cupru, determinare prin spectrometrie de absorbţie atomică, 2, 135
Cristalizor continuu pentru precipitarea $CaCO_3$, 8, 700
Cromatografie pe strat subţire, 7, 600
p-α- Cumilfenol, derivaţi, 4, 306; 5, 374; 9, 762
Cupru, determinarea ~ în soluţiile de cuprare chimică, 5, 430
Cupru, dozare potenţiometrică, 7, 596

D

Diaroilalcane, derivaţi, 2, 89
Dicetone, sinteze, 2, 89
Difuziune, măsurarea coeficienţilor efectivi de ~ în regim staţionar, 10, 882
Dimetilftalaţi, contribuţii la spararea ~, 5, 390

E

Echilibru gaz-lichid, determinarea constantei de echilibru în domeniul concentraţiilor foarte mici, 8, 695
Echilibru lichid - lichid în sistemul ternar toluen - epiclorhidrină - etilenglicol, 11, 979
Echilibru lichid - vapori pentru sistemul acetat de vinil - benzen, 7, 578
Echilibru lichid - vapori în sisteme binare formate din etanol, *i*-propanol şi dietilacetalul acetaldehidei, 9, 803
Edeleanu, Lazăr - un precursor al industriei petrochimice, 1,74
Electrod cu membrană ion - selectiv pentru imipraminâ, 10, 903
Electrozi cu membrană lichidă pentru dozarea potenţiometrică a cuprului, 7, 596
Electrodul membrană Cd^{2+} - selectiv, EMIS - Cd,1, 64; 2, 151
Entropie, generare minimă de ~, 6, 493

Epurarea chimică a apelor cu hidrogen sulfurat şi sulfuri din complexe petrochimice, 10, 908
Esteri metilici ai acizilor graşi, 12, 1046
Etilenglicol, sinteză prin electrohidrodimerizarea formaldehidei, 1, 22
Explozivitatea amestecurilor gazoase, 12, 1097
Extrudere, determinarea grosimii optime a peretelui maşinii de ~, 2, 142; 4,335

F

Fenilacetonitrili, căldura de combustie şi de formare, 10, 876
N,N'-bis(fenoxiacetil) fenilendiamine, 10, 841
L-fenilalanina, obţinere, 4, 310; 6, 459
Fier, determinare prin spectrometrie de absorbţie atomică, 2, 135
FIZ Karlsruhe, centru de informare specializat, 3, 258
Fluidizare continuă cu contact diferenţial, 1, 44
Formaldehidă, utilizare pentru sinteza etilenglicolului, 1, 22
Fosforilare, reacţia Atherton - Todd, 1, 14
Fosforite, atacul nitric al ~, 3, 213
Formiat de sodiu, vezi pentaeritrită

G

Gheorghiu V. Constantin, 12, 1041, 1043, 1045

H

Halogenalcani, vezi poluare
Hexafluorură de sulf, obţinere şi purificare, 9, 774
Hidrazine, determinare volumetrică şi potenţiometrică a ~ cu p-carboxibenzensulfondicloramida, 5, 433
Hidrodinamica filmelor lichide în zona de intrare, 8, 712
4-Hidroxifenetilmetilcetona, sinteză, 5, 361

I

Instalaţie criogenică de refrigerare de tip Claude, 12, 1081
Instalaţii criogenice de refrigerare prin laminare cu prerăcire, 6, 493
Iodura de metilmagneziu, reacţii, 5, 368

Î

Înlocuitori de sânge - emulsii pe bază de compuşi organici fluoruraţi, 11, 970; 12, 1062
Învăţământ chimic românesc, 75 de ani de ~ la "Alma Mater Napocensis", 7, 531

L

Lioluminescenţă, determinarea constantelor cinetice ale unor reacţii radicalice la D-glucoză prin metoda ~, 6, 463
Liteanu, Candin, 7, 545

M

Membrane lichide pe suport, 6, 468
Metalizare chimică a dielectricilor, activatori utilizaţi, 2, 122
2-(2-Metilpropiliden)-ciclohexanona, reacţie cu iodura de metilmagneziu, 5, 368
Metan, conversia ~ cu oxid de carbon, 12, 1066
Modele neurale, simulare dinamică, 6, 482
Mordenţi dealuminizaţi, aciditate, 1, 40

N

1-Naftol din tetralină, 2,97; 10, 865
1-Naftol, obţinere din tetralonă, 4, 299
Nichel, determinare prin spectrometrie de absorbţie atomică, 2, 135
Nitirli, vezi fenilacetonitrili

O

Oxid de carbon, metodă cinetică de determinare a ~ din aer, 9, 791
Oxigen, proces de electroreducere cronopotenţiometrică, 6, 504

P

Pentaeritrită, studii privind concentrarea soluţiilor apoase de ~, 9, 769
Petrochimie, vezi epurarea chimică a apelor
Pigmenţi anorganici termorezistenţi pe bază de cobalt, sinteză, 2, 104
Polarografică, determinarea ~ a U (IV) şi U (VI) în prezenţa EDTA din oxizi şi săruri de uraniu, 12, 1105
Polarografice, tehnici ~ utilizate în analiza de urme, 3, 229
Policlorotrifluoretilenglicoliesteri ai unor acizi perfluorcarboxilici, 10, 861
Polietilentereftalat, studiul radicalilor formaţi la radioliza ~, 3, 188
Poluarea mediului, probleme actuale, 10, 912
Poluare, reducere a efectelor poluante determinate de unele instalaţii în care se produc halogenalcani(ene), 11, 1007
Poluare, valorificarea soluţiilor reziduale de la neutralizarea clorului, 2,155
Potenţiale redox Ti^{4+}/Ti^{3+} şi Ti^{3+}/Ti^{2+}, 12, 1076
Potenţiometrică, dozarea ~ a cuprului, 7, 596
Potenţiometrică, determinarea ~ a hidrazinelor, 5, 433
Potenţiometrică, determinarea ~ a unor produse farmaceutice cu caracter slab acid, 6, 501
Procese industriale, aplicaţii ale analizei prin injectare în flux la controlul "on-line", 7, 604
Proprietăţi electrice, termice şi termocromice ale combinaţiilor de tip M_xHgI_4, 3, 201

R

Radioliza $SrSeO_3$ policristalin, 6, 477
Reactoare cu deplasare totală în regim nestaţionar, 8, 706
Reactoare gaz-lichid cu umplutură udată, modelare, 1, 56
Reactor biochimic, 8, 663
Reacţia Orange G - bromat de potasiu - ioni de vanadiu, studiu cineticoanalitic, 7, 614
Recipiente sferice, puterea necesară amestecării fluidelor nenewtoniene, 8, 720
Retehnologizare, vezi schimbătoare de căldură
Rezervor sferic de 600 m^3, stări de solicitare, 11, 1013
Ripan, Raluca, 4, 275, 285, 288
RMN, în determinarea structurii compuşilor organici, 11, 988

S

Sare de trifenilfosfoniu, sinteză, 7, 560
Săruri ale 2-cian-2-hidroxiiminoacetamidei şi ale derivatului său N-carbamoilic cu baze organice azotate, 3, 183
Schimb de căldură cu tuburi termice acetonă - aluminiu,1, 51
Schimbător de căldură în contracurent, 5, 423
Schimbător de căldură de mare capacitate, 7, 588
Schimbătoare de căldură, retehnologizarea sistemelor de ~, 9, 815
Sedimentare în câmp centrifugal, model generalizat de analiză, 9, 808

Silicagel, caracterizare, 7, 600
Silicagel R *n*-octil, 9, 781
Simularea dinamică cu ajutorul modelelor neurale, 6, 482
Sisteme binare, metoda ecuațiilor de stare aplicată la studiul sistemelor binare, 8, 735
Sisteme ternare lichid - lichid, 4, 317
Site moleculare, utilizare în procese catalitice, 2, 109
Software, suport ~ pentru compararea difuziei cilindrice cu difuzia liniară, 6, 504
Solubilitate, modelarea fenomenului de ~ 7, 571
Spectrofotometrică, determinare ~ a cadmiului,3,224; 4,330
Spectrofotometrie de absorbție UV - derivată, determinarea simultană a paracetamolului și cafeinei prin ~, 9, 823
Spectrometrie de absorbție atomică, determinarea nichelului, cuprului, fierului și cobaltului, 2, 135
Spectrometrie, determinarea conținutului de S^{2-} în apele poluate, 6, 508
STN International, rețea internațională de informare științifică și tehnică, 3, 258
Sulf, obținere din minereuri vulcanice, 5, 401
Sulf, valorificarea minereurilor de ~ 7, 583; 6, 687; 10, 893

T

Tendințe în fabricarea benzinelor auto, 1, 5
Termogravimetrice, evaluarea parametrilor cinetici la sinteza unor pigmenți anorganici termorezistenți pe bază de cobalt, 2, 104
Tetrafeniporfina, studiul spectrofotometric al reacției de fotodegradare, 10, 879
Tetralină, oxidarea catalitică la 1-tetralonă, 2, 97
Tetralonă, obținerea 1-naftolului, 4, 299
Tetranaftilporfinații metalelor divalente, studiul efectului de fotosensibilizator al ~, 9, 827
Toluen, transalchilare cu mesitilen, 5, 385
o-Toluidină, vezi clorurare
Transfer de căldură în filme subțiri, 5, 415
Transfer de masă al bioxidului de carbon în lichide de biosinteză, 11, 973
Transfer de masă, coeficienți individuali de ~ la curgerea lichidelor în filme subțiri, 8, 652
Transfer de masă, intercondiționare ~ bioproces în bioreactoare, 8, 663
Transfer termic, studiu experimental privind ~ într-un schimbător de căldură, 7, 588
s-Triazin-Δ^2-pirazoline, 4, 291; 7, 554; 10, 853

U

Uraniu (V), reacția de disproporționare, 11, 984

V

Vanadiu, îndepărtarea recuperativă a ~ din apele reziduale, 12, 1091
Vitamina C, determinare cu dispozitiv de analiză în flux cu injectare hidrodinamică, 11, 1000
Volumetrică, determinarea ~ a hidrazinelor, 5, 433

Z

Zeoliți, proprietăți dielectrice, 12, 1072

X

m-Xilen, aplicații la izomerizarea ~ în procese catalitice cu dezactivare, 11, 951

INDEX DE CĂRȚI RECENZATE PE ANUL 1994

Adsorbția pe celuloză, colecție de date privind cromatografia pe celuloză cu solvenți apoși, 12, 1096
Cataliza bioanorganică, 10, 932
Chimia modernă a elementelor metalice, 4, 334
Controlul poluării în fabricarea îngrășămintelor chimice,9,836
Ingineria calității, 12, 1120
Recipiente - butelii. Cercetare. Proiectare. Execuție. Încercare. Exploatare. Securitate tehnică. Avarii, 12, 1121
Știința și tehnologia fotografiei, 5, 378

RUBRICI PERMANENTE PE ANUL 1994

Biotehnologie: 2, 157; 4, 349; 5, 437; 6, 515; 7, 626; 8, 742; 9, 829; 10, 925; 11, 1024; 12, 1111
Brevete: 1, 13, 21; 3, 228, 244; 4, 349; 5, 394, 436; 6, 462, 476, 507; 7, 635; 8, 694; 9, 829; 10, 887, 924
Conjunctură economică: 2, 166; 3, 270; 6, 523; 7, 635; 11, 1034
Cronică: 1, 78,79; 2, 103; 6, 481; 7, 542, 570; 10, 933; 11, 1033; 12, 1045, 1118
Documentare: 5, 444; 6, 525
Indexuri: 1, 80, 81, 82, 83, 84
Informații tehnico - științifice: 2, 164; 3, 266; 6, 521; 7, 633
În atenția dumneavoastră: 9; 10; 11; 12;
Recenzii: 4, 334; 5, 378; 9, 836; 10, 932; 12, 1096, 1120, 1121

INDEX ALFABETIC DE AUTORI PE ANUL 1994

A

Abrudean, M., 9, 774
Andrei, C., 7, 548
Andrei, G., 5, 548
Anghel, C., 9, 808
Anghel, V.D., 9, 808
Anghelache, I., 1, 5
Antohe, N., 9, 756
Arsene, M.L., 11, 941
Aumuller, C., 2, 104
Avram, I., 6, 474
Avram, R., 2, 97; 4, 299; 10, 865
Avramescu, F., 4, 314; 6, 455
Axente, D., 9, 774

B

Badea, T., 1, 68; 4, 342; 7, 614
Baiulescu, G., E., 10, 903
Baldea, A., 9, 774
Barbu, E., 8, 687
Barbu, L., 3, 224; 4, 347
Bârbulescu, E., 2, 89; 7, 567; 10, 868
Bârbulescu, V., 4, 314
Belcu, M., 5, 409; 12, 1091
Bîldea, S., 1, 56
Boc, I., 1, 17; 9, 753; 11, 965; 12, 1053
Boeriu, C., 4, 310; 6, 459
Bologa, V., 11, 979
Bozga, G., 8, 706; 10, 951
Bunaciu, A.A., 10, 908
Burhan T. al Kapaph, 10, 841

C

Caravaniez, D., 5, 368
Cazacu, I.C., 4, 330
Călin, C.G., 2, 89; 10, 868
Călinescu, I., 2, 97; 4, 299; 10, 865
Căproiu, M.I., 12, 1046
Cârligeanu, L., 11, 973
Ciocîlteu, M., 1, 40
Cioroianu, D., 4, 317; 7, 578; 9, 803
Chang-Ming Hu, 10, 861
Cheregi, M., 2, 135; 7, 604
Chirigiu, L., 4, 323
Chirilă, E., 6, 508; 10, 908
Cioc, C., 10, 882
Ciocăzanu, I., 10, 876
Cocheci, V., 6, 468
Cociaşu, A.C., 1, 74; 10, 912
Cojocaru, V., 3, 234
Coman, V., 9, 781
Constantinescu, R., 7, 600
Contineanu, M., 3, 188; 6, 477
Cornilescu, G., 12, 1046
Cosma, V., 1, 64; 2, 151
Costache, D., 7, 611
Coşofreţ, V.V., 9, 823; 10, 908
Csunderlik, C., 1, 14
Creţu, S., 1, 68;7, 620; 9, 756; 11, 1007
Cristea, C., 11, 988
Cristescu, I., 6, 474
Crişan, D., 12, 1066
Crivineanu, M., 7, 588
Cuza, O., 5, 368; 7, 567

D

Dalea, V., 6, 468
Daminescu, C., 1, 22
Danciu, E., 8, 648
David, M., 11, 1000
Davidescu, C.M., 7, 560
Dăescu, C., 11, 960
Dăneţ, A.F., 2, 135; 7, 604; 11, 1000
Dăscălescu, V., 3, 234
Dehelean, T., 10, 861; 11, 970; 12, 1062
Dima, R., 5, 401; 7, 583; 8, 687; 10, 893
Dincă, D., 6, 463
Deleanu, C., 12, 1046
Dobre, T., 1, 51; 3, 213; 5, 401
Dobrinescu, D., 9, 815
Dobrovicescu, A., 6, 493; 12, 1081
Dogar, F., 7, 600
Dragoş, D., 9, 791
Dumitrescu, M., 5, 423
Dumitrescu, N., 4, 330
Dumitrescu, V., 4; 330
Dumitriu, E., 5, 385

E

Efimov, V., 11, 973
Emandi, A., 3, 179
Enache, C., 12, 1046
Enăchescu, I., 10, 903
Ene, N., 12, 1076

F

Fârcaş, T., 1, 29
Feroiu, V., 8, 735
Filipescu, L., 8, 700
Floarea, O., 3, 213; 5, 401; 7, 583; 8, 650, 687; 10, 853
Floru, L., 4, 291; 7, 554; 10, 853

G

Gabor, D., 9, 769
Gavrilescu,M., 11, 973;
Gănescu, I., 4, 323
Gânju, D., 1, 40
Geană, D., 8, 735
Georgescu, D., 9, 823
Gocan, S., 7, 545
Goşa, V., 12, 1097
Grecu, R., 9, 781
Guşatu, N., 10, 861

H

Haiduc, I., 4, 285
Hîrtopeanu, A., 12, 1046
Hogea, I., 7, 548
Hopîrtean, E., 1, 64; 2, 151; 5, 430; 6, 501
Hourieh, Y., 12, 1066
Hulea, V., 5, 385

I

Iliuţă, I., 1, 56; 8, 724
Ion, A.C., 3, 224; 4, 347
Ion, I., 3, 224; 4, 347
Ion, R.M., 9, 827; 10, 879
Ionescu, I., 4, 317; 7, 578; 9, 803
Ionescu, N.I., 12, 1097
Ionescu, M.S.,10, 903
Ionescu, S.G., 3, 195
Ioniţă, G., 10, 888
Ioniţă, M.I., 12, 1091
Iovu,H., 4, 299;10,841; 11, 960
Isbăşescu, G., 5, 423
Isopescu, R., 8, 700

J

Jinescu, V.V., 8, 720
Jinescu, G., 7, 588; 8, 643,663
Jipa, S., 3, 234; 6, 463

K

Kezdi, M., 2, 127
Kohn, D., 9, 769
Kormos, F., 6, 501
Kovacs, D., 11, 988

L

Lankenau, K., 3, 258
Laszlo, T., 5, 395; 7, 571
Lavric, D., 7, 588
Lavric, V., 8, 663
Lazăr, L., 3, 179
Leonte, C., 12, 1041
Lenţa, L., 10, 923
Literat, L., 10, 921
Lupea, A.X., 5, 433
Lupu, V., 9, 756

M

Macarie, I., 1, 17; 11, 960, 965; 12, 1053
Macarovici, D., 4, 288
Magearu, V., 6, 508; 10, 908
Mager, S., 7, 531
Maior, O., 3, 179; 5, 361
Manea, S., 11, 1007
Manoliu, C., 12, 1072
Marcu, G., 1, 29; 4, 275; 9, 781

Martony, L., 12, 1105
Matei, S., 10, 923
Mâmăligă, I., 8, 652
Mânoiu, D., 12, 1072
Măruţoiu, C., 7, 600; 9, 781
Mâşu, S., 6, 468
Mehedinţeanu, L., 4, 317
Mihai, M., 6, 482
Mihalcea, I., 6, 463
Mihăilescu, M., 11, 1013
Mocioi, M., 8, 700
Moisescu, R., 7, 620
Molnariu, C., 2, 127
Moraru, M., 7, 548
Muntean, O., 1, 56; 8, 720, 724
Mureşan, N., 6,511
Mureşeanu, M., 4, 323
Musca, G., 10, 912

N

Nagy, I., 8, 706
Naşcu, C., 1, 29; 2, 122
Nănescu, M., 12, 1045
Negoiu, D., 3, 201; 9, 797
Negoiu, M., 3, 179
Nicola, M., 4, 342; 7, 614
Nicolae, A., 4, 361
Nicolescu, I.V., 4, 314
Niculescu, S., 11, 941
Nimară, A., 11, 984; 12, 1105

O

Oană, D., 4, 310; 6, 459
Oancea, D., 12, 1097
Oancea, M., 11, 1000
Olariu, L., 9, 753
Olaru, I., 12, 1072
Olenic, L., 5, 430
Oncescu, T., 3, 195
Onu, P., 1, 40
Oprea, S., 5, 385
Oprescu, D., 5, 433

P

Palea, R., 11, 965; 12, 1053
Papahagi, L., 5, 379; 6, 451; 12, 1057
Pavel, A., 3, 245; 11, 1013
Pârâuşanu, V., 5, 379; 6, 451; 12, 1057
Păun, A., 4, 461
Pârvulescu, V., 10, 882
Peculea, M., 5, 423; 6, 474
Petrescu, S., 5, 415
Petrov, P., 1, 17; 9, 753; 12, 1053
Petroveanu, M., 12, 1043
Pică, E.M., 6, 504
Pincovschi, E., 2, 116; 3, 208; 5, 409
Pisoschi, A., 2, 135
Piţă, S., 7, 548
Pleniceanu, M., 6, 511; 7, 596
Pojar-Feneşan, M., 2, 127
Ponoran, I., 5, 379; 6, 451; 12, 1057
Pop, G., 10, 912
Pop, I., 2, 122
Popa, A., 7, 560
Popa, E., 4, 306; 5, 374; 9, 762
Popa, M., 9, 756
Popa, M.V., 3, 234
Popa, N., 3, 195
Popescu, A., 2, 155
Popescu, D., 11, 1013
Popescu, G., 2, 155
Popovici, L., 5, 415
Prejmereanu, I., 4, 291; 7, 554; 10, 853
Princz, E., 11,984; 12, 1105
Puricel, E., 5, 390

R

Radcenco, V., 6, 493
Rădoi, I., 1, 22
Răzuş, D., 12, 1097
Roman, R., V., 11, 973
Roşca, M., 7, 548
Roşu, T., 3, 201; 9, 797
Rusu, V., 9, 791
Russu, A., 2, 109
Russu, R., 2, 109

S

Safta, M., 1, 14; 3, 183
Sasca, V., 9, 786
Savii, C., 2, 104
Savii, G.G., 2, 104
Sălcianu, E.I., 2, 116; 3, 208
Săndulescu, I., 1, 40; 11, 951
Săvescu, V., 4, 317; 7, 578; 9, 803
Sebe, I., 4, 291; 7, 554; 10, 853
Setnescu, R., 3, 234; 6, 463
Setnescu, T., 3, 234
Simionescu, C.I., 11, 939
Spătaru, N., 1, 36
Stanoiev, Z., 11, 960
Stoianovici, L., 2, 89
Strătulă, C., 8, 695
Surmeian, M., 9, 823
Surpăţeanu, G., 9, 756
Szabo, A., 10, 882

Ş

Ştefan, R.I., 10, 903
Ştefan, T., 3, 229
Ştefănescu, M., 9, 786
Şora, M., 9, 769

T

Tacă, C.C., 8, 720
Tănase, D., 7, 567
Tăvală, T.P., 2, 104
Todea, I.N., 1, 44
Tomescu, M., 1, 68
Teodorescu, N., 2, 142; 4, 335
Tudorache, G., 12, 1091
Tufan, E., 9, 762
Tudose, R.Z., 1, 44; 5, 515; 8, 652
Tsakiris, C., 8, 706

U

Udrea, I., 12, 1066

V

Vasilescu, P., 8, 712
Vaszilcsin, N., 1, 22
Vâlceanu, N., 11, 970; 12, 1062
Vâlceanu, R., 7, 560; 10, 861; 11, 970; 12, 1062
Vişan, S., 1, 68; 7, 620
Vlassa, M., 2, 127

Z

Zăvoianu, D., 5, 368;10, 876
Zubac, M., 6, 504
Zugrăvescu, Gh, P., 12, 1072

W

Woinaroschi, A., 6, 482; 8, 700; 11,951

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472.101.600.680, B.C. Română, Filiala sector VI
cod fiscal 434344
Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE
PE ANUL 1995
LA PUBLICAŢIILE

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

Destinate atât specialiştilor din cercetare cât şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica în continuare studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii despre evoluţia chimiei pe plan mondial.

♣

ABONAMENTE LA:
CHIMINFORM DATA S.A.: Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector 6
Telefon: (01) 637-65-00/22 sau (01) 637-25-93;
Telefax: (01) 312-31-60;
Cont virament: 301.45.07.01 la Banca Comercială Română, Filiala sector 6

TRADIŢIE - COMPETENŢĂ - PROGRES

PETROBRAZI S.A.

Afiliat la Asociaţia Europeană pentru Calitate - EOQ

fondat în 1934

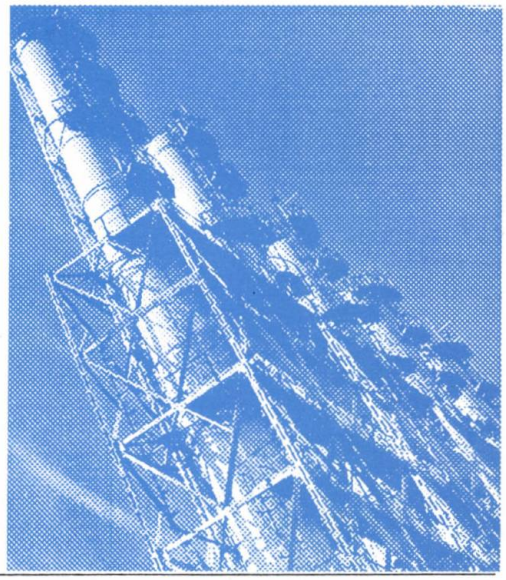
Produce şi livrează:

PRODUSE DE RAFINĂRIE:

- ❒ Toate tipurile de benzină
- ❒ Motorină
- ❒ Combustibili de focare

PRODUSE PETROCHIMICE

- ❒ Fenol şi acetonă
- ❒ Polietilenă
- ❒ Anhidridă ftalică şi maleică
- ❒ Dimetiltereftalat
- ❒ Produse etoxilate
- ❒ Răşini de hidrocarburi
- ❒ Lichid de răcire
- ❒ Clorură de colină



Calitatea, promptitudinea, siguranţa în afaceri sunt asigurate de personalul nostru cu înaltă calificare profesională

2011 Brazi - Jud. Prahova - ROMÂNIA

Telefon: +40-(0) 44-14 31 21
Fax: +40-(0) 44-12 66 26
Telex: 19343 petrob

PECO S.A.

DISTRIBUITOR AL PRODUSELOR PETROLIERE

♣ Societățile Comerciale "PECO" S.A. din întreaga țară desfășoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE la INTERN prin depozite, prin tranzit și stații "PECO"

*oferă spre comercializare prin rețeaua proprie, mărfuri și produse de fabricație românească, din import sau preluate în consignație

*efectuează diferite activități de servicii

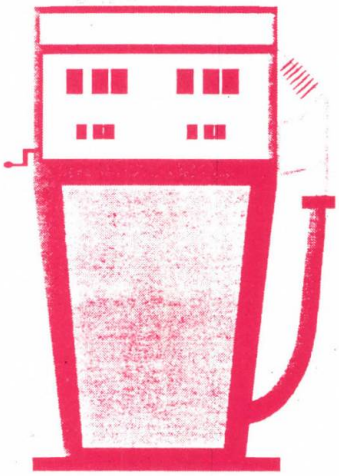
*distribuie butelii (ambalaj) pentru aragaz, fiind singurele societăți autorizate

*execută prin secția proprie de cercetare și proiectare și prin Centrul de Calcul, studii și proiecte în domeniile:

→ *depozite și stații pentru distribuția produselor petroliere*
→ *gospodării de carburanți și lubrifianți*
→ *construcții și amenajări spații comerciale, camping, parcări;*
→ *STE-uri pentru locații de gestiune*
→ *studii pentru vânzări de active*
→ *consultanță și asistență tehnică de specialitate*

1993 MAR 1

♣ Societatea Comercială "TRANSPECO" S.A. oferă servicii de transport al produselor petroliere prin mijloace auto



PECO S.A.

București, Str. G-ral Budișteanu nr. 11 bis
Nr. înregistrare 140/936/1991
Cont: 301458001 BCR fil. sector 6
și 47282153001 BRCE-București
telefon: 6 13 38 10
telex: 10739 A
fax: 6 13 59 15
6 13 31 12
6 15 23 65

E 1446

CHIMINFORM DATA S.A.

februarie 1995,
vol.46
Chem.Abs.
RCBUAU 46(2) - 1995
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

2 '95

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

TRADIŢIE - COMPETENŢĂ - PROGRES

PETROBRAZI S.A.

Afiliat la Asociaţia Europeană pentru Calitate - EOQ

fondat în 1934

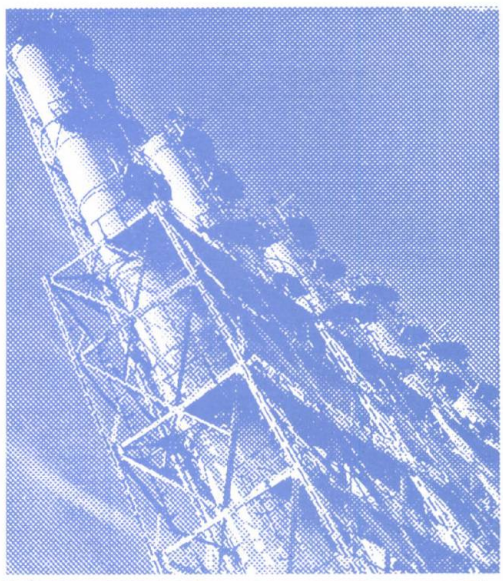
Produce şi livrează:

PRODUSE DE RAFINĂRIE:

- ❒ Toate tipurile de benzină
- ❒ Motorină
- ❒ Combustibili de focare

PRODUSE PETROCHIMICE

- ❒ Fenol şi acetonă
- ❒ Polietilenă
- ❒ Anhidridă ftalică şi maleică
- ❒ Dimetiltereftalat
- ❒ Produse etoxilate
- ❒ Răşini de hidrocarburi
- ❒ Lichid de răcire
- ❒ Clorură de colină



Calitatea, promptitudinea, siguranţa în afaceri sunt asigurate de personalul nostru cu înaltă calificare profesională

2011 Brazi - Jud. Prahova - ROMÂNIA

Telefon: +40-(0) 44-14 31 21
Fax: +40-(0) 44-12 66 26
Telex: 19343 petrob

INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR 1883 ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖZPONT ÉS

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ◆ România

februarie 1995
vol. 46, pag. 109 - 188
Chem. Abs.:
RCBUAU 46 (2) 109 - 188 (1995)
ISSN 0034-7752

2

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, TEODOR ENESCU, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

T. LASZLO	113-116	O nouă variabilă predictor pentru QSAR-asemănarea formelor electrice ale moleculelor
A. CĂPRIŢĂ, G. ILIA şi M. ŢUGUI	117-121	Sinteza acidului 2 - cloroetilfosfonic
C. CÂRLOGANU, M. ENĂCHESCU, Z. CRISTU şi M. URSACHE	122-129	Studiul saturării aerului cu vapori de apă şi metanol în scopul obţinerii amestecului de reacţie pentru sinteza formaldehidei
C. DĂESCU, C. POP, Ş. TOMAS, Z. STANOIEV, S. MUREŞAN şi H. IOVU	130-133	Diagrama ternarului benzen - propanol - apă
R.M. ION şi I. NIŢĂ	134-138	Studiul spectrofotometric al reacţiei de fotodegradare a tetraarilporfinelor. Efectul hidroperoxizilor
A. STOICA-GUZUN şi D. DINCULESCU	139-142	Instabilităţi hidrodinamice la interfaţa nitrobenzen-apă
D. ITUL şi G. MARCU	143-146	Complecşi de Co (II) cu liganzi heteropoliwolframici lacunari şi atomi adenzi amestecaţi. Studiul domeniului *p*H optim de formare
V. SASCA, M. ŞTEFĂNESCU şi G. SAVII	147-152	Studiu cinetic asupra reducerii cu hidrogen a CuO şi $CuCr_2O_4$ din sisteme oxidice de tipul Cr_2O_3•CuO II. Reducerea cromitului de cupru (II)
V. BRÂNZOI, G. CIURA, F. IFTIME şi M. NICOLA	153-160	Influenţa anionilor ClO_3^- şi BrO_3^- asupra comportării la polarizare a plumbului în soluţii concentrate de H_2SO_4 pe domenii restrânse de potenţial
F. BANDRABUR, M. APOSTOLESCU şi Ş. IVĂŞCAN	161-165	Cercetări privind procesul electrochimic de cromare dură
O. RADOVICI, B. POPESCU, I. DEMETRESCU şi F. GHIŢĂ	166-172	Comportarea unor acoperiri anticorosive în sistemul feroviar
M. NICOLA şi A. NEAGU SIPOŞ	173-178	Comportarea la coroziune a oţelului carbon în soluţii acide în prezenţa unor inhibitori de tip derivaţi aminici

ÎN ATENŢIA DUMNEAVOASTRĂ
Plante, Principii Active şi Medicamente Naturale Noi

Anunţuri 152, 165 • Biotehnologie 179 • Cronică 186 • Recenzie 187

CONTENTS

T. LASZLO
A New Predictor Variable for QSAR - Molecules Electric Forms Similitude 113

A. CĂPRIȚĂ, G. ILIA, M. ȚUGUI
2 - Chloroethylphosphonic Acid Synthesis 117

C. CÂRLOGANU, M. ENĂCHESCU, Z. CRISTU, M. URSACHE
A Study concerning the Air Saturation with Water and Methanol Vapours in Order to Obtain the Formaldehyde Synthesis Reaction Mixtures 122

C. DĂESCU, C. POP, S. TOMAS, Z. STANOIEV, S. MUREȘAN, H. IOVU
Benzene - Propanol - Water Ternary Diagram 130

R.M. ION, I. NIȚĂ
Tetraarylporphines Photodegradation Reaction Spectrophotometric Study. Hydroperoxides Effect 134

A. STOICA-GUZUN, D. DINCULESCU
Hydrodynamic Instabilities at the Nitrobenzene - Water Interface 139

D. ITUL, G. MARCU
Co (II) Complexes with Lacunary Heteropolywolfram Ligands and Mixed Addendum Atoms. A Study on the Optimum Formation *p*H Range 143

V. SASCA, M. ȘTEFĂNESCU, G. SAVII
A Kinetic Study upon the Hydrogen Reduction of CuO, $CuCr_2O_4$ in Oxidic System of the Cr_2O_3 . CuO Type (II) Copper Chromite Reduction (II) 147

V. BRÂNZOI, G. CIURA, F. IFTIME, M. NICOLA
ClO_3^- and BrO_3^- Anions Influence upon the Lead Polarization Behaviour in Concentrated H_2SO_4 Solutions on Reduced Potential Ranges 153

F. BANDRABUR, M. APOSTOLESCU, Ș. IVĂȘCAN
Research Regarding the Hard - Chromium Plating Electrochemical Process 161

O. RADOVICI, B. POPESCU, I. DEMETRESCU, F. GHIȚĂ
Certain Anticorrosive Coatings Behaviour in the Railway System 166

M. NICOLA, A. NEAGU SIPOȘ
Carbon Steel Corrosion Behaviour in Acid Solutions in the Presence of Certain Amine Derivatives Types Inhibitors 173

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

T. LASZLO
Une nouvelle variable "predicteur" pour QSAR La ressemblance des formes electriques des molecules 113

A. CĂPRIȚĂ, G. ILIA, M. ȚUGUI
La synthese de l'acide 2-chloroetilfosfonique 117

C. CÂRLOGANU, M. ENĂCHESCU, Z. CRISTU, M. URSACHE
L' etude de la saturation de l' air a vapeur d' eau et à méthanol en vue de l' obtention de la mixture de réaction pour la synthese du formaldéhyde 122

C. DĂESCU, C. POP, S. TOMAS, Z. STANOIEV, S. MUREȘAN, H. IOVU
Le diagramme du ternaire benzène - propanol - eau 130

R.M. ION, I. NIȚĂ
L' étude spectrophotométrique de la réaction de photodégradation des tetraaryleporphynes L' effet des hydroperoxydes 134

A. STOICA-GUZUN, D. DINCULESCU
Instabilités hydradynamiques à l' interface nitrobenzène - eau 139

D. ITUL, G. MARCU
Complexes de Co (II) à groupes coordinatifs hétéropolywolframiques lacuneux et atomes adhénsi mélangés. L' étude du domaine *p*H optimum de formation. 143

V. SASCA, M. ȘTEFĂNESCU, G. SAVII
Étude cinétique concernant la réduction à l'hydrogène de CuO et $CuCr_2O_4$ dans les systèmes oxidiques de type Cr_2O_3, CuO II. La réduction du chromite de cuivre (II) 147

V. BRÂNZOI, G. CIURA, F. IFTIME, M. NICOLA
L' influence des anions du ClO_3^- et BrO_3^- concernant le comportement à la polarisation du plomb dans les solutions concentrées de H_2SO_4 , par domaines restreints de potentiel 153

F. BANDRABUR, M. APOSTOLESCU, S. IVĂȘCAN
Recherches concernant le processus électrochimique de chromage dur 161

O. RADOVICI, B. POPESCU, I. DEMETRESCU, Ș. IVĂȘCAN
Le comportement des couvertures anticorrosives dans le système ferroviaire 166

M. NICOLA, A. NEAGU-SIPOȘ
Le comportement à la corosion de l' acier carbone dans les solutions acides, en presence des inhibiteurs de type dérivés aminiques. 173

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

T. LASZLO
Eine neue voraussagende Variable fur QSAR - Ahnlichkeit der elektrischen Formen von Molekülen 113

A. CAPRIȚĂ, G. ILIA und M. ȚUGUI
Synthese der 2 - Chloräthylphosphinsäure 117

C. CÂRLOGANU, M. ENĂCHESCU, Z. CRISTU, M. URSACHE
Studium betreffend die Sättigung der Luft mit Wasserdampf und Methanol zwecks Erhalt der Reaktionsmischung fur den Formaldehydaufbau 122

C. DĂESCU, C. POP, S. TOMAS, Z. STANOIEV, S. MUREȘAN und H. IOVU
Diagramm des ternären Verbandes von Benzol - Propanol - Wasser 130

R.M. ION, I. NIȚĂ
Spektrophotometrisches Studium betreffend die Photoabbaureaktion von Tetraarylporphynen Effekt von Hydroperoxiden 134

A. STOICA-GUZUN, D. DINCULESCU
Hydrodynamische Instabilität an der Grenzfläche von Nitrobenzol und Wasser 139

D. ITUL, G. MARCU
Co (II) - Komplexe mit lückenhaften Heteropolywolfram - Liganden und gemischten bindenden Atomen Studium betreffend den optimalen *p*H - Wert - Bereich zu deren Bildung 143

V. SASCA, M. ȘTEFĂNESCU, G. SAVII
Kinetisches Studium betreffend die Wasserstoff - Reduktion von CuO und $CuCr_2O_4$ der Oxydsysteme der Art Cr_2O_3 • CuO II. Reduktion des Kupfer (II) - Chromits 147

V. BRÂNZOI, G. CIURA, F. IFTIME, M. NICOLA
Einfluss der Anionen ClO_3^- und BrO_3^- auf das Polarisationsverhalten von Blei in konzentrierten H_2SO_4 - Lösungen nach eingeschränkten Potentialbereichen 153

T. BANDRABUR, M. APOSTOLESCU, Ş. IVĂŞCAN
Untersuchungen über den elektrochemischen Vorgang der Hartchromierung 161

O. RADOVICI, B. POPESCU, I. DEMETRESCU, F. GHIŢĂ
Verhalten mancher Korrosionsschutzbeschichtungen im Eisenbahnsystem 166

M. NICOLA, A. NEAGU SIPOŞ
Korrosionsverhalten von Kohlenstoffstahl in sauren Lösungen in Anwesenheit von aminoderivatartigen Inhibitoren 173

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

Т. ЛАСЛО
Новая переменная-предсказатель для QSAR. Подобие электонических форм моллекулы 113

А. КЭПРИЦЭ, Г. ЙЛИЯ, М. ЦУГЦЙ
Синтез 2-хлороэтилфосфоновой кислоты 117

К. КЫРЛОГАНУ, Г. ЭНЭКЕСКУ, З. КРИСТУ, М. УРСАКЕ
Узучение насыщения воздуха с водными парами и саметанолом, в уелях получения смеси реакции для синтеза формальдегида 122

К. ДЭЕСКУ, К. ПОП, С. ТОПАС, З. СТАНОЙЕВ, С. МУРЕШАН, Х. ЙОВУ
Диаграмма тройного бензол-пропанол-вода 130

Р. М. ЙОН, Й. НИЙЭ
Спектрофотометрическое изучение реакции фотодеградации тетраарилпорфинов. Эффект гидроперекисей 134

А. СТОИКА - ГУЗУН, Д. ДИНУЛЕСКУ
Гидродинамичесуие нестабильности на поверхности нитробензол-вода 139

Д. ИТУЛ , Г. МАРКУ
Комплексы Co с промежуточными гетерополивольфрамистыми лигандами и с смешанными атомами адгензи 143

В. САСКА, М. ШТЕФЭНЕСКУ, Г. САВИЙ
Кинетическое изучение относительно восстановления с водородом CuO и $CuCr_2O_4$ и из окисных систем типа Cr_2O_3• CuO. II. Восстоновление хромита меди 147

В. БРЫНЗОЙ, Г. ЧУРА, Ф. ИФТИММЕ, М. НИКОЛА
Влияние анионов ClO_3^- и BrO_3^- относительно поведения при поляризации свинца в концентрированных х растворах H_2SO_4 на ограничённых областях потенциала 153

Ф. БАНДРАБУР, М. АПОСТОЛЕСКУ, Ш. ИВЭШКАН
Исследования относительно электрохимического процесса жёсткого хромирования 161

О. РАДОВИЧЬ, Б. ПОПЕСКУ, И. ДЕМЕТРЕСКУ, Ф. ГИЦЭ
Поведение некоторых антикоррозийных покрытий в железнодорожном систеие 166

М. НИКОЛА, А. НЕАГУ-СИПОШ
Поведение при коррозий углеродистый стали в кислых растворах в присутствии ингибиторов типа аминно-производных 173

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

TARKO LASZLO

O nouă variabilă predictor pentru QSAR - asemănarea formelor electrice ale moleculelor

C.Z.: 577. 1

In this article is presented the attempt to obtain a new QSAR for pyridine haptenes. This attempt is done in order to test that likeness of electric shapes of molecules is a good predictor variable.

Forma unei molecule este forma anvelopei imaginare care "învelește" molecula, atingând toți atomii, cu excepția atomilor de carbon sp^3. Dacă poziția atomilor în spațiu este determinată de cele trei coordonate geometrice este vorba de o formă geometrică. Dacă luăm în considerare un spațiu cu patru dimensiuni în care poziția atomilor este determinată de cele trei coordonate geometrice și de sarcina electrică este vorba de o *formă electrică*. Compararea formelor electrice ale moleculelor se poate face dacă se compară forma electrică a unor grupuri de atomi, ce conțin același număr k de atomi, după ce aceste grupuri au fost suprapuse, iar atomii ordonați după criterii geometrice. Prin rotirea unuia dintre grupuri în jurul axelor de coordonate se găsește poziția în care suprapunerea este maximă. Poziția relativă a celor $2 * k$ atomi, în spațiul cu patru dimensiuni, este, după această suprapunere, o măsură a asemănării formelor electrice ale celor două grupuri de atomi.

Algoritmul ce permite compararea formelor electrice, având ca punct de plecare ideile de mai sus, și programul de calculator FORME, conceput pe baza acestui algoritm, au fost prezentate într-un articol anterior [1].

Când se compară două molecule programul FORME compară, într-o primă fază, forma electrică a moleculei mai mici (cu mai puțini atomi) cu forma electrică a diferitelor zone din molecula mai mare (cu mai mulți atomi). Se găsește în molecula mai mare o zonă de asemănare maximă ZAM și se calculează un coeficient de asemănare global *CAG* al zonei ZAM cu molecula mai mică. În acest caz k este egal cu numărul de atomi din molecula mai mică. Deoarece, în general, valoarea coeficientului *CAG* este invers proporțională cu valoarea lui k (zone mai mici ale moleculelor sunt, în general, mai asemănătoare și invers) o măsură mai bună decât *CAG* pentru asemănarea a două grupuri de atomi (molecula mai mică și zona ZAM) este valoarea funcției de asemănare *AS*:

$$AS = k^a * CAG^b \quad (1)$$

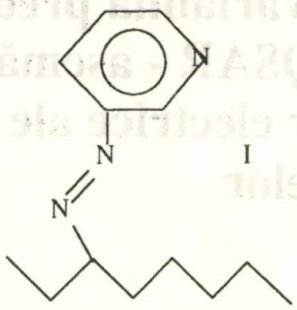
unde a și b sunt constante adimensionale cu valoare apropiată de unitate.

Ulterior programul FORME poate găsi, la cerere, zonele cele mai asemănătoare sau cele mai... complementare din cele două molecule, zone având un număr mai mic de atomi decât k.

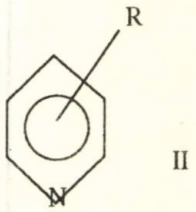
Haptenele sunt antigeni incompleți - compuși chimici cu masă moleculară mică, ce reacționează cu anticorpii (sunt antigeni), dar nu declanșează producerea acestora (nu sunt imunogeni) decât dacă sunt grefați pe o macromoleculă bioactivă. Haptenele au structuri chimice de o mare diversitate.

Imunogenul I produce, la șoareci, anticorpi care interacționează cu haptenele II.

Dr. chim. TARKO LASZLO, Academia Română, București, Institutul de Chimie Organică



I



II

Costanta de echilibru a reacției antigen-anticorp, când antigenul este piridină substituită, este K_R, iar când antigenul este piridina nesubstituită este K_H. Se poate defini o constantă de echilibru relativă K:

$$K = K_R / K_H \tag{2}$$

și o energie liberă relativă F:

$$F = RT \ln K \tag{3}$$

Energia liberă F este o măsură destul de bună a activității biologice relative a piridinelor II. S-au găsit pentru haptenele II diverse relații QSAR - relații matematice care exprimă pe F ca funcție de diferite variabile predictor, care, la rândul lor, sunt funcții de structura chimică [2,3]. Ca variabile predictor s-au utilizat refracțiile molare ale substituenților R și variabila π.

$$\Pi = \log (P_R / P_H) \tag{4}$$

unde P_R și P_H sunt coeficienții de partiție ai haptenelor substituite, respectiv nesubstituite, în sistemul octanol - apă. Valoarea lui π se calculează pe baza constantelor caracteristice grupelor funcționale (sistemul HANSCH sau REKKER [4,5]) și este o măsură a caracterului hidrofil (hidrofob) al moleculei.

Rezultate și discuții

În continuare se prezintă rezultatele încercării de a obține un nou QSAR pentru heptenele II, folosind ca variabile predictor refracțiile molare ale substituenților R, variabila π și funcția AS. În ecuația (1) a = 1 și b = 1.

Valorile refracțiilor molare pentru diverși substituenți sunt cele din tabelul 1. Ca variabile predictor s-au utilizat sumele RM_o, RM_m, RM_p ale refracțiilor molare ale substituenților aflați în aceeași poziție *orto*, *meta*, *para*, față de atomul de azot.

Valorile variabilei π sunt cele calculate în sistemul Hansch și citate în [2]. Valorile funcției AS au fost calculate cu programul FORME. Pentru aceasta s-a determinat în prealabil geometria moleculelor și sarcina electrică a atomilor utilizând programe de mecanică moleculară/cuantică (PCMODEL, MXU, MOPAC) elaborate în ultimii ani pe baza unor algoritmi mai vechi [6-9]. Toate haptenele II au fost comparate cu cel mai activ compus din serie care este 3-acetilpiridina. Pentru 3-acetilpiridina însăși, coeficientul CAG are, evident, valoarea maximă, egală cu unitatea. Utilizând un calculator personal FORMOX - 386DX, prevăzut cu coprocesor matematic, determinarea coordonatelor și a sarcinilor electrice ale atomilor a durat, pentru fiecare moleculă, 20-30 min, iar compararea formelor 1-2h.

În tabelul 2 se prezintă valorile tuturor acestor variabile predictor, precum și valorile funcției F, ca măsură a activității biologice. Valorile funcției F sunt citate în [2].

Folosind valorile celor cinci variabile predictor și valorile funcției F din tabelul 2 se poate încerca obținerea de relații QSAR, folosind un program de regresie adecvat. Programul de regresie utilizat testează nu numai variabilele predictor inițiale ci și combinații nelineare ale acestora. Astfel au fost testate variabilele predictor, pătratele, cuburile și exponențialele variabilelor predictor, inversele tuturor acestora precum și toate produsele, două câte două, ale variabilelor inițiale. Plecând de la cele cinci variabile inițiale s-au generat deci 50 de noi variabile, a căror calitate de variabile predictor a fost testată în continuare.

Programul de regresie utilizat calculează mai întâi, ca toate programele de acest gen, corelarea existentă între valorile variabilelor și valorile proprietății studiate, în cazul nostru activitatea biologică, măsurată prin valorile funcției F.

De exemplu se constată o corelare suficient de mare pentru refracțiile molare și pentru funcția AS, dar foarte mică pentru variabila π. Astfel coeficientul de corelare r a selecției (Pearson), corectat în funcție de numărul de puncte experimentale, are valoarea -0,467 pentru RM_o, valoare 0,799 pentru RM_m, valoarea -0,626 pentru RM_p, valoarea 0,672 pentru AS, dar r este numai 0,041 pentru π.

Tabelul 1

REFRACȚII MOLARE ALE SUBSTITUENȚILOR

Nr. crt.	Substituent *R*	*RM*	Nr. crt.	Substituent *R*	*RM*
1	H	0,11	5	NH_2	0,53
2	CH_3	0,57	6	CN	0,62
3	CH_2OH	0,73	7	Cl	0,58
4	Br	0,87	8	$COCH_3$	1,13

Tabelul 2

VALORILE VARIABILELOR PREDICTOR

Nr. crt.	*R*	RM_o	RM_m	RM_p	π	*k*	*CAG*	*AS*	*F*
1	H	0,22	0,22	0,11	0,00	11	0,869	9,56	0,00
2	2-NH_2	0,64	0,22	0,11	-0,16	13	0,461	5,99	-0,98
3	3-NH_2	0,22	0,64	0,11	-0,54	13	0,585	7,60	-0,16
4	2-CH_3	0,68	0,22	0,11	0,46	13	0,533	6,93	-0,26
5	3-CH_3	0,22	0,68	0,11	0,55	13	0,675	8,78	0,66
6	4-CH_3	0,22	0,22	0,57	0,57	13	0,556	7,23	-0,49
7	2-CN	0,73	0,22	0,11	-0,15	12	0,464	5,57	-1,09
8	3-CN	0,22	0,73	0,11	-0,29	12	0,720	8,64	0,05
9	4-CN	0,22	0,22	0,62	-0,19	12	0,660	7,92	-1,09
10	3-CH_2OH	0,22	0,84	0,11	-0,64	14	0,576	8,06	0,05
11	4-CH_2OH	0,22	0,22	0,73	-0,59	14	0,523	7,32	-1,46
12	2-Cl	0,69	0,22	0,11	0,62	11	0,829	9,12	-0,56
13	2-Br	0,98	0,22	0,11	0,77	11	0,795	8,75	-0,53
14	3-Br	0,22	0,98	0,11	0,93	11	0,848	9,33	0,48
15	3-$COCH_3$	0,22	1,24	0,11	-0,22	15	1,000	15,00	0,69
16	2,4,6-CH_3	1,13	0,22	0,57	1,49	15	0,463	6,94	-1,09

Utilizarea refracțiilor molare și a funcției *AS* este deci justificată, dar utilizare ca variabilă predictor a variabilei π este complet nejustificată. Variabila π este eliminată ca nesemnificativă. Același lucru se întâmplă și cu toate combinațiile sale nelineare.

Se trage concluzia că activitatea biologică a haptenelor II nu este practic influențată de caracterul hidrofil (sau hidrofob) al moleculei.

Programul de regresie calculează apoi corelarea *r* între valorile variabilelor rămase, verificând ortogonalitatea acestora. S-au considerat ortogonale variabilele pentru care $r^2 < 0,4$. S-au luat în considerare toate seturile de variabile în care variabilele sunt ortogonale două câte două. Cel mai bun QSAR (cu cea mai bună corelare între valorile calculate și cele experimentale ale lui *F*) se obține folosind următorul set de variabile ortogonale V_i $i = 1...5$:

$$V_1 = RM_o \; V_2 = RM_m \; V_3 = RM_p^3 \; V_4 = RM_o * RM_p \; V_5 = AS^{-2}$$

QSAR -ul obținut este:

$$0,0144 - 0,516 * V_1 + 0,8075 * V_2 - 2,8685 * V_3 + 0,5463 * V_4 - 23,4804 * V_5 \quad (5)$$

Coeficientul de corelare *r* între valorile calculate și cele experimentale ale *F* ester $r = 0,917$. Se observă directa proporționalitate a activității biologice cu valoarea refracției molare a substituenților din poziția *meta* și cu valoarea funcției *AS*.

Dacă se utilizează ca variabile predictor numai refracțiile molare se obține qsar-ul:

$$-0,007 - 1,2091 * V_1 + 0,6426 * V_2 - 4,0493 * V_3 + 1,3816 * V_4 \quad (6)$$

Coeficinetul de corelare r între valorile calculate și cele experimentale ale F este $r = 0,882$.

În tabelul 3 se prezintă aceste valori calculate ale F, cu qusar-ii (5) și (6).

Se remarcă existența, în qsar-ii (5) și (6), a produsului V_4, ceea ce sugerează existența unui efect de "cooperare" între substituenții din pozițiile *orto* și *para*. Acest efect apare când receptorul este relativ flexibil...

Dacă se folosește ca variabilă predictor numai funcția *AS* se obține un qsar de calitate mai slabă. În afară de geometria moleculei refracțiile molare reflectă existența unor interacții prin forțe de dispersie London între efector și receptor, în timp ce funcția *AS*, prin însuși modul de definire a formei electrice, reflectă existența unor forțe electrostatice. Se trage concluzia că, în cazul haptenelor II, forțele de dispersie efector-receptor sunt mai importante decât cele electrostatice.

Tabelul 3

VALORILE CALCULATE ALE FUNCȚIEI F

Nr. crt.	*R*	*F* real	*F* calculat cu (5)	*F* calculat cu (6)
1	H	0,00	-0,170	-0,105
2	2-NH_2	-0,98	0,759	-0,549
3	3-NH_2	-0,16	0,021	0,166
4	2-CH_3	-0,26	-0,612	-0,591
5	3-CH_3	0,66	0,155	0,192
6	4-CH_3	-0,49	-0,834	-0,709
7	2-CN	-1,09	-0,902	-0,644
8	3-CN	0,05	0,185	0,224
9	4-CN	-1,09	-0,906	-0,909
10	3-CH_2OH	0,05	0,227	0,295
11	4-CH_2OH	-1,46	-1,389	-1,486
12	2-Cl	-0,56	-0,410	-0,601
13	2-Br	0,53	0,566	0,908
14	3-Br	0,48	0,432	0,385
15	3-$COOCH_3$	0,69	0,807	0,552
16	2,4,6-CH_3	-1,09	-1,059	-1,093

Concluzii

Funcția *AS*, ca măsură a asemănării formelor electrice ale moleculelor, este o variabilă predictor, ce trebuie luată în considerare, când se încearcă găsirea de relații QSAR, mai ales dacă:

- interacția receptor - efector se face preponderent prin forțe electrostatice;
- interacția receptor - efector nu modifică prea mult geometria celor două molecule.

Bibliografie

1. TARKO, L., Rev. Chim., (București), **45**, nr. 5, 1994, p. 395
2. MOȚOC, I., Structura moleculelor și activitatea biologică, Ed. Facla, Timișoara, 1980, p. 77
3. BĂDILESCU, I.I. și SIMON, Z., Rev. Roum. Biochim., **13**, 1976, p. 239
4. HANSCH, C., Eile of Lipophilicity Data, Pomona Coll., 1973
5. REKKER, R.E., The Hydrofobic Fragmental Constant, Elsevier, Amsterdam, 1977
6. ALLINGER, N., J. Am. Chem. Soc., **99**, 1977, p. 8127
7. ALLINGER, N., Adv. Phys. Org. Chem., **13**, 1976, p. 1
8. DEWAR, M.J,S., ș.a., J. Am. Chem. Soc., **107**, 1985, p. 3902
9. DEWAR, M.J.S. și ZOEBISCH, E. G., Teochem, **180**, 1988, p. 1

Intrat în redacție: 24 III 1994

ADRIAN CĂPRIȚĂ
GHEORGHE ILIA
MARIA ȚUGUI

Sinteza acidului 2 - cloroetilfosfonic

C.Z.: 547. 462

The paper presents two methods for the synthesis of the 2-cloroethylphosphonic acid, a valuable plant growth regulator: the acidolysis of the bis (2-chloroethyl) ester of the 2-chloroethylphosphonic acid and the hydrolysis of the 2-chloroethylphosphonil diclorhide. The first method implies the reaction of the bis (2-chlorethyl) ester of the 2-chloroethylphosphonic acid with 36% HCl, at 120°C, under pressure. The second method consists in the chlorination of the bis (2-chlorethyl) ester of the 2-chloroethylphosphonic acid with PCl_5, followed by the hydrolysis of the obtained dichloride witt water in excess.

Acidul 2-cloroetilfosfonic este un valoros compus cu activitate fitofiziologică, cu un larg câmp de aplicații în diferite domenii agricole [1,2].

Pentru a stabili un procedeu optim de obținere a acestui compus, au fost studiate două metode de sinteză:

1) Acidoliza 2- cloroetilfosfonatului de bis (2-cloroetil);
2) Hidroliza diclorurii acidului 2-cloroetilfosfonic.

Acidoliza 2-cloroetilfosfonatului de bis(2-cloroetil)

Transformarea 2-cloroetilfosfonatului de bis (2-cloroetil) în acid 2-cloroetilfosfonic nu este posibilă prin hidroliză bazică deoarece în mediu bazic are loc atât dehidroclorurarea la derivați de acid vinilfosfonic, cât și scindarea acidului format în etenă și acid fosforic:

$$ClCH_2CH_2P(O)(OR)(OR') \rightarrow CH_2{=}CHP(O)(OR)(OR') + HCl$$

R,R' = H,CH_2CH_2Cl

$$ClCH_2CH_2P(O)(OH)_2 + HO \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H_3PO_4 + Cl^-$$

Experimentările au fost efectuate în mediu neutru și acid, în prezența acidului clorhidric

Reacțiile principale ale acestor procese sunt:

$$ClCH_2CH_2P(O)(OCH_2CH_2Cl)_2 + H_2O \rightarrow ClCH_2CH_2P(O)(OH)(OCH_2CH_2Cl) + HOCH_2CH_2Cl$$

$$ClCH_2CH_2P(O)(OH)(OCH_2CH_2Cl) + H_2O \rightarrow ClCH_2CH_2P(O)(OH)_2 + HOCH_2CH_2Cl$$

$$ClCH_2CH_2P(O)(OCH_2CH_2Cl)_2 + HCl \rightarrow ClCH_2CH_2P(O)(OH)(OCH_2CH_2Cl) + ClCH_2CH_2Cl$$

$$ClCH_2CH_2P(O)(OH)(OCH_2CH_2Cl) + HCl \rightarrow ClCH_2CH_2P(O)(OH)_2 + ClCH_2CH_2Cl$$

În urma unor reacții secundare se pot forma acidul 2-hidroxifosfonic și acidul vinilfosfonic:

Ing. ADRIAN CĂPRIȚĂ, ing. GHEORGHE ILIA, ing. MARIA ȚUGUI, Academia Română, Filiala Timișoara, Institutul de Chimie

$$ClCH_2CH_2P(O)(OH)_2 + H_2O \rightarrow HOCH_2CH_2P(O)(OH)_2$$

$$ClCH_2CH_2P(O)(OH)_2 \rightarrow H_2C{=}CHP(O)(OH)_2 + HCl$$

S-au făcut experimentări în volume de reacție mici (fiole de 4-5 ml), pentru stabilirea parametrilor optimi ai procesului: timpul și temperatura de reacție, rapoartele molare între reactanți și randamentele.

S-au utilizat 2-cloroetilfosfonat de bis (2-cloroetil) sintetizat în laborator [3]. Fiolele conținând reactanții se închid și se termostatează prin fierberea într-un amestec de toluen și clorbenzen în proporția necesară pentru a realiza temperatura dorită.

Hidroliza în mediu neutru, practic, nu are loc.

În prezența acidului clorhidric, acidoliza are loc cu viteză diferită în funcție de temperatură și raportul molar dintre acid clorhidric și fosfonat. S-a folosit soluție apoasă de acid clorhidric 36%, concentrația de saturație a acidului clorhidric în apă la presiunea și temperatura ambiantă.

Acidoliza primei grupări 2-cloroetil are loc cu o viteză mult superioară celei de-a doua. După 3 h nu se mai identifică diester la analiza amestecului, la temperaturi de lucru peste 110°C.

Rezultatele indică participarea numai într-o proporție redusă a apei în reacție (16-18%), cu toate că ea se găsește în mare exces.

În figura 1 se prezintă datele obținute privind viteza de reacție în diferite condiții, exprimând variația în timp a conținutului de monoester raportat la acidul 2-cloroetilfosfonic. Se consideră acidoliza terminată atunci când acest raport scade sub 2%.

Acidoliza la presiune atmosferică, la 108°C și concentrația soluției de acid clorhidric de 20,4% (corespunzător azeotropului HCl:apă), la un raport molar HCl/fosfonat de 3,5/1, decurge cu viteză mică (curba 1). După 60 h mai rămâne monoester în proporție de 10% față de acidul 2-coloroetilfosfonic. La mărirea raportului HCl/fosfonat de 5/1, la presiune atmosferică, temperatură 112°C, timpul necesar reacției rămâne peste 40 h (curba 2).

Când se lucrează la presiune atmosferică, acidul 2-hidroxifosfonic se formează în cantitate maximă, putând atinge 22% față de fosfonatul introdus în reacție. Această proporție scade la 3-5% în cazul lucrului sub presiune. Acidul vinilfosfonic se formează în proporție de 1-3%.

Lucrând la 120°C, sub presiune, cu HCl 36%, la un raport molar HCl/fosfonat de 5/1, reacția se termină în 15-16 h (curba 3). În aceleași condiții, dar la 130°C, reacția necesită 9-10 h, dar se obține un amestec de reacție vâscos, brun închis, cu formare de produși de degradare sub formă de rășini închise la culoare (curba 4).

Condițiile de reacție influențează și randamentul în produs util. În tabelul 1 sunt prezentate randamentele obținute în diverse condiții, folosind atât fosfonat distilat (minim 95%), cât și fosfonat brut (minim 73%).

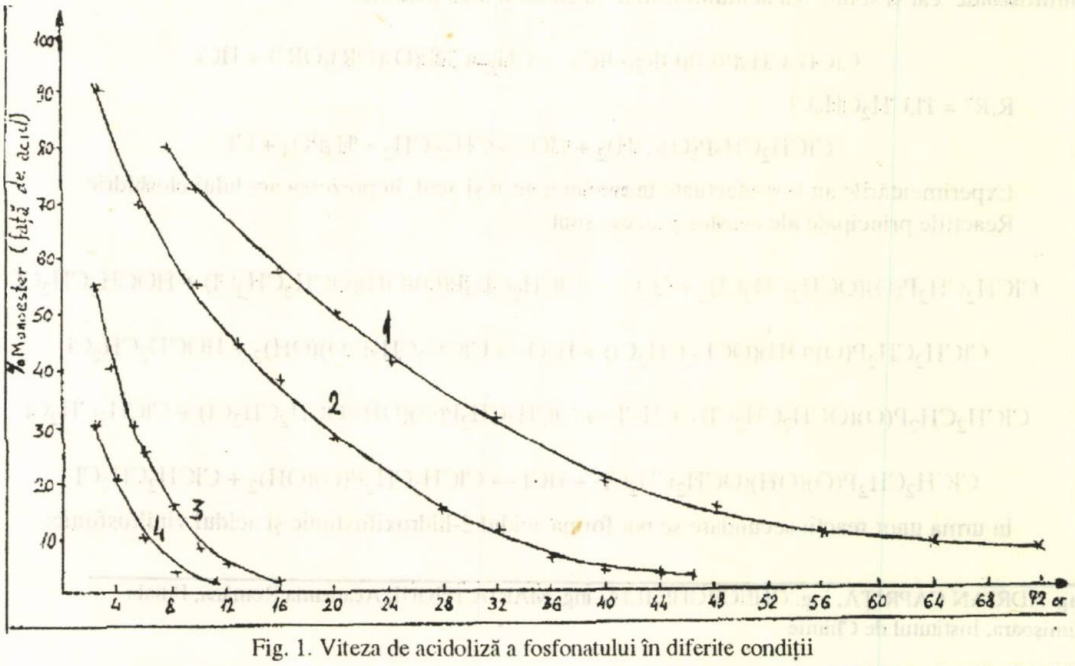


Fig. 1. Viteza de acidoliză a fosfonatului în diferite condiții

Tabelul 1

ACIDOLIZA 2-CLOROETILFOSFONATULUI DE BIS(2-CLOROETIL) ÎN DIFERITE CONDIȚII

Agent de hidroliză (acidoliză)	Temperatură, °C	Raport molar H_2O(HCl)/ fosfonat	Timp h	Fosfonat	Randament în acid 2-cloroetilfosfonic	Observații
apă	100	15/1	24	distilat	-	Reacția nu are loc
apă	130	15/1	24	distilat	-	Reacția nu are loc
HCl 20%	110	5/1	70	distilat	71	Se obține un ulei brun, necristalizabil
HCl 36%	110	3,5/1	50	distilat	72,5	Se obține un ulei brun, necristalizabil
HCl 36%	110	5/1	45	distilat	74	Se obține un ulei brun, necristalizabil
HCl 36%	120	5/1	16	distilat	90	Produsul este galben, cristalizabil
HCl 36%	120	5/1	16	brut	85,5	Produsul este galben, cristalizabil
HCl 36%	150	5/1	8	distilat	68	Produsul este negru-brun
HCl 36%	120	5/1	16	brut	84,2	Sinteze realizate în reactor de presiune din sticlă (250 ml)
HCl 36%	120	5/1	15,5	brut	86,2	
HCl 36%	120	5/1	16	brut	85,4	
HCl 36%	120	5/1	16	brut	83,8	Sinteze în autoclave emailate de 5 l
HCl 36%	120	5/1	16	brut	84,3	
HCl 36%	120	4,82/1	14,5	brut	83,5	
HCl 36%	120	4,82/1	14,5	brut	82,9	Sinteze în reactor emailat de 16 l

Randamentele mici se obțin în cazul temperaturilor de reacție mari (130°C), sau a timpului îndelungat de reacție necesar, când se lucrează la presiune atmosferică, cu HCl diluat (20%) și la temperaturi mai mici (110°C).

Condițiile optime stabilite pentru acidoliză sunt: raport molar HCl/fosfonat de 5/1, temperatură 120°C, timp de reacție 14-16 h, presiune autogenă, corespunzătoare presiunii de vapori a sistemului la temperatura de lucru.

Analiza produsului de reacție s-a făcut gaz-cromatografic după transformarea acidului 2-cloroetilfosfonic și a fosfonatului parțial hidrolizat, în esteri, prin reacția cu diazometan:

$$ClCH_2CH_2P(O)(OH)_2 + 2CH_2N_2 \rightarrow ClCH_2CH_2P(O)(OCH_3)_2 + 2N_2$$

$$ClCH_2CH_2P(O)(OCH_2CH_2Cl)OH + CH_2N_2 \rightarrow ClCH_2CH_2P(O)(OCH_2CH_2Cl)OCH_3 + N_2$$

Diazometanul a fost preparat din hidrat de hidrazină, KOH și cloroform, în mediu de etanol [4]:

$$CHCl_3 + 3KOH + NH_2\text{-}NH_2 \rightarrow CH_2N_2 + 3KCl + 3\,H_2O$$

În scopul verificării parametrilor de lucru, s-au efectuat sinteze în reactor de sticlă de 250 ml, rezistent la presiune. S-a folosit fosfonat brut, lucrându-se la 120°C, cu un raport molar HCl/fosfonat de 5/1, timp de 16 h. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 1, randamentele fiind bune (în jur de 85%).

În scop preparativ și pentru verificarea datelor obținute în laborator, au fost efectuate sinteze în autoclave emailate de 5 l și 16 l. Condițiile de lucru sunt cele prezentate mai sus, randamentele obținute fiind în jur de 84% (tabelul 1). S-a determinat presiunea sistemului în timpul reacției, ca fiind între 4,9-5,2 atm.

În urma acidolizei se obține un amestec de reacție format din 2 faze: una organică, ce conține în

principal 1,2-dicloroetan și una gazoasă, ce conține acidul 2-cloroetilfosfonic, cu următoarele compoziții medii:

Faza organică	%
1,2-dicloroetan	37,35
2-cloroetanol	0,60
apă	0,50
acizi (exprimați în HCl)	0,05
produse neidentificate (rășini)	1,50
Faza gazoasă	%
acid 2-cloroetilfosfonic	20,50
acid 2-hidroxifosfonic	1,02
acid clorhidric	19,00
2-cloroetanol	4,60
apă	52,08
1,2-dicloroetan	0,40
produse neidentificate	2,40

Separarea celor două faze permite îndepărtarea 1,2-dicloroetanului, care se poate recupera prin operații de purificare. Faza apoasă conține, practic, toți compușii organofosforici prezenți în amestecul inițial, ca și excesul de HCl utilizat în reacție. Pentru obținerea produsului finit la o puritate adecvată utilizării sale ca bioregulator este necesară îndepărtarea acidului clorhidric, 1,2-dicloroetanului, 2-cloroetanolului, a unei părți din apă și a altor impurități.

O parte din impurități se elimină prin absorbție pe cărbune activ și filtrare. Componenții volatili (HCl, apă, 1,2-dicloroetan, 2-cloroetanol) se elimină prin distilare. Pentru protejarea acidului 2-cloroetilfosfonic față de temperatură, distilarea se efectuează la presiune scăzută (50-60 mm Hg; 65-70°C).

Concentratul obținut la faza de prelucrare a fazei gazoase conține: 75-77% acid 2-cloroetilfosfonic, 4-5% acid 2-hidroxietilfosfonic, 5,5-6% impurități neidentificate și 12-13% apă. La rece acidul 2-cloroetilfosfonic cristalizează.

Hidroliza diclorurii acidului 2-cloroetilfosfonic

Acidul 2-cloroetilfosfonic se obține cu randament de 100% prin reacția diclorurii sale cu un exces mare de apă, la temperaturi sub 40°C, urmată de evaporarea sub vid a apei în exces și a acidului clorhidric format [5].

$$ClCH_2CH_2P(O)Cl_2 + 2H_2O \rightarrow ClCH_2CH_2P(O)(OH)_2 + 2HCl$$

Diclorura acidului 2-cloroetilfosfonic a fost obținută în laborator prin reacția 2-cloroetilfosfonatului de bis(2-cloroetil) cu pentaclorura de fosfor:

$$ClCH_2CH_2P(O)(OCH_2CH_2Cl)_2 + 2PCl_5 \rightarrow ClCH_2CH_2P(O)Cl_2 + 2ClCH_2CH_2Cl + 2POCl_3$$

S-a utilizat 2-cloroetilfosfonat de bis(2-cloroetil) brut, sintetizat în laborator [3], care conține ca principal produs secundar monoesterul 2-cloroetilic al acidului 2-cloroetilfosfonic, dar acest ester parțial participă la reacția de clorurare:

$$ClCH_2CH_2P(O)(OH)OCH_2CH_2Cl + 2PCl_5 \rightarrow ClCH_2CH_2P(O)Cl_2 + ClCH_2CH_2Cl + 2\,POCl_3 + HCl$$

Sinteza a fost realizată prin adăugarea pentaclorurii de fosfor la fosfonatul brut, treptat, sub agitare și răcire. Temperatura în timpul adăugării este 75-80°C. Amestecul de reacție este menținut apoi sub agitare la 70°C, până la definitivarea reacției. Oxiclorura de fosfor și 1,2-dicloroetanul formate în urma reacției sunt eliminate prin distilare sub vid. Produsul obținut a fost apoi hidrolizat cu exces de apă, pentru a obține acidul 2-cloroetilfosfonic. Randamentul hidrolizei este de 100%. Acidul rezultat este sub forma unui solid cristalizat, sau a unui lichid vâscos, care cristalizează în timp, la rece. Analiza produsului s-a efectuat gaz-cromatografic, după metoda prezentată anterior.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

CLORURAREA 2-CLOROETILFOSFONATULUI DE BIS(2-CLOROETIL)

Nr. crt.	Fosfonat, moli	PCl_5, moli	Timp de definitivare, min	Randament, %
1.	1	2	120	65
2.	1	2	180	71
3.	1	2	240	80
4.	1	2,2	120	69
5.	1	2,2	180	79
6.	1	2,2	240	85
7.	1	2,2	240	88

Rezultate bune au fost realizate utilizând 2,2 moli PCl_5 pentru 1 mol fosfonat și un timp de perfectare a reacției de 4 h. Folosirea clorurii de litiu drept catalizator sporește randamentul reacției (sinteza 7).

Concluzii

Deși obținerea acidului 2-cloroetilfosfonic prin intermediul diclorurii sale decurge cu randamente mai mari, metoda prezintă dezavantajul folosirii pentaclorurii de fosfor și al formării, ca produs secundar, a oxiclorurii de fosfor.

Din punct de vedere tehnologic și economic este mai avantajoasă acidoliza 2-cloroetilfosfonatului de bis (2-cloroetil) care utilizează acid clorhidric obținându-se, cu randamente bune, un produs corespunzător calitativ, care poate fi utilizat ca fitoregulator și a cărei activitate a fost testată cu rezultate bune.

Bibliografie

1. NICKELL, L.G., "Plant Growth Regulators", Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1982
2. NEAMȚU, G. și IRIMIE, F., "Fitoregulatori de creștere", Ed. Ceres, București, 1991
3. ILIA, G., CĂPRIȚĂ, A., și ȚUGUI, M., date nepublicate
4. FREIDLIN, G.H., NESTEROVA, R.G., SIROBOKOVA, O.J. și ADAMOV, A., J. Anal. Himii, **27**, 1972, p. 2067
5. WOGT, W., Tetrahedron Lett., **15**, 1970, p. 1281

Intrat în redacție: 6 VIII 1993

CONSTANTIN CÂRLOGANU
MARTHA ENĂCHESCU
ZOIA CRISTU
MONICA URSACHE

Studiul saturării aerului cu vapori de apă şi metanol în scopul obţinerii amestecului de reacţie pentru sinteza formaldehidei

C.Z.: 547. 281

This paper is part of a study on the formaldehyde plants technological reendowment, initiated by VIROMET-SA and PETRODESIGN-SA. A laboratory installation to saturate the air with methanol and water vapours, practically identical with the commercial seale one planned to be built, was set up. Calculations were done, according to the theory of equilibrium vapourization in the presence of an inert gas, in order to determine the vapourization temperature, as well as that of the composition at the top of the packing column. The calculated data were experimentally checked in order to establish the column type saturator parameters, in order to get the reaction mixture required for the formaldehyde synthesis.

Antrenarea cu gaz inert este folosită la distilarea discontinuă în sistemul de blaze, la concentrarea uleiurilor, la recuperarea dizolvanţilor dar, mai ales, la formarea amestecurilor de reacţie dintre un gaz şi unul sau mai mulţi reactanţi lichizi. Acest din urmă procedeu este frecvent folosit la evaporarea reactanţilor lichizi cu un "inert" cu care intră apoi în reacţie; operaţia are loc frecvent într-un saturator, barbotor sau coloană de saturare şi pentru amestecuri ideale lichide volatile, saturarea depinde de temperatura şi presiunea de lucru. Se cunosc o serie de aplicaţii de saturare a unui inert, ca de exemplu: saturarea acetilenei cu acid acetic la fabricarea acetatului de vinil, saturarea hidrogenului cu nitroderivaţi ca la fabricarea anilinei, a aerului cu metanol la fabricarea formaldehidei (procedeu cu conversie ridicată), a butenelor cu fenol la fabricarea orto-secundar butilfenolului.

Uneori, procedeul antrenării este înlocuit cu amestecarea inertului cu vapori ai lichidului, efectuată prin controlul debitelor fiecărui reactant. Totuşi, comparativ cu acesta din urmă, procedeul saturării în coloană are o serie de avantaje:

- evaporarea prin antrenare are loc la temperatură mai scăzută, deci cu consum mai mic de căldură;
- precizia reglării temperaturii lichidului din barbotor este mai mare şi cu timp de variaţie lung, comparativ cu reglarea debitului de vapori al lichidului evaporat;
- se obţine direct un amestec omogen de vapori;
- investiţiile pentru realizarea acestei faze sunt mai mici la procedeul antrenării cu inert.

Gazul inert întrebuinţat este, în cele mai multe cazuri, aburul, aerul, metanul sau alte substanţe ieftine sau reactanţi, care la temperatura de antrenare nu reacţionează cu nici unul din componenţii lichizi.

Antrenarea cu gaz inert poate fi condusă discontinuu, de exemplu la antrenarea substanţelor reactive dintr-un ulei greu, a solvenţilor dintr-un lichid nevolatil sau greu volatil, sau continuu, pentru prepararea amestecurilor de reacţie, la lucrul cu lichide uşor volatile, care nu lasă reziduuri notabile, îndepărtarea unor gaze solubile în apă (amoniac, dioxid de sulf) şi altele.

Chim. MARTHA ENĂCHESCU, chim. ZOIA CRISTU, Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti. Ing. MONICA URSACHE, Petrodesign - SA Bucureşti

Considerații teoretice

Se consideră o coloană cu umplutură; căldura necesară evaporării lichidelor este dată de un reciclu preîncălzit (fig. 1).

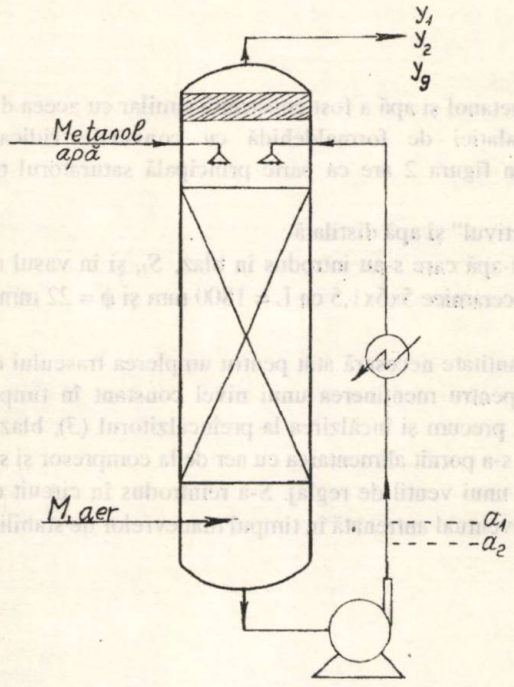


Fig. 1. Schema de vaporizare în echilibru, în prezența aerului, într-o coloană cu umplutură

Compoziția în fază de vapori y_1, y_2 și y_g fiind cunoscută, alimentarea cu amestec de metanol și apă și de aer este egală cu compoziția în fază de vapori.

Admițând că la vârful coloanei se atinge echilibrul, se poate calcula compoziția în fază lichidă în metanol și apă x_1 și x_2. Aceasta trebuie să fie egală cu reciclu plus alimentarea. În blaz, compoziția va fi egală cu cea din vârf minus cantitățile care se evaporă - egale cu alimentarea. Notând numărul de moli de la vârf cu a_{01} și a_{02} de metanol și apă și cu a_1 și a_2 numărul de moli pentru aceiași componenți din blaz, cu M numărul de moli de aer și ținându-se seama, că vaporizarea este continuă și în echilibru, conform relațiilor de echilibru al fazelor ($y=kx$) aplicate fiecărui component, rezultă:

$$\frac{a_{01}-a_1}{M+\sum(a_{01}-a_i)} = \frac{a_1}{\sum a_i}\cdot k_1 \qquad (1)$$

$$\frac{a_{02}-a_2}{M+\sum(a_{01}-a_i)} = \frac{a_2}{\sum a_i}\cdot k_2 \qquad (2)$$

în care constanta de echilibru are expresia:

$$k = \frac{P}{\pi} = \frac{P}{\sum(P\cdot x)+pg} \qquad (3)$$

deoarece presiunea totală a sistemului este: $\pi = \Sigma(P \cdot x) + p_g$

Dacă se consideră componentul 1 de referință și împărțind relația (1) cu (2) se obține:

$$\frac{a_{01}-a_1}{a_{0i}-a_i} = \frac{k_1 a_1}{k_i a_i} \qquad \text{sau}$$

$$a_i = \frac{a_{01}}{1+\frac{k_i}{k_1}\left[\frac{a_{01}}{a_1}-1\right]} \qquad (4)$$

Rezolvând ecuația (1) în M se obține:

$$M = \left[1+\left(\frac{1}{k_1}\frac{a_{01}}{a_1}\right)-1\right]\left[\frac{a_{01}}{1+\frac{k_1}{k_1}\left(\frac{a_{01}}{a_1}-1\right)}+\frac{a_{02}}{1+\frac{k_2}{k_1}\left(\frac{a_{01}}{a_1}-1\right)}+\cdots\right]-(a_{01}+a_{02}+\cdots) \qquad (5)$$

Cu ajutorul relației (4) se poate calcula numărul de moli a_1 din componentul 1, în blazul coloanei de saturare.

În scopuri aplicative, prezintă, de asemenea, importanță estimarea parametrilor de operare ai coloanei. Temperatura din vârful coloanei poate fi evaluată prin iterații succesive.

Tehnica experimentală

Instalația de laborator, de saturare a aerului cu metanol și apă a fost construită similar cu aceea din proiectul Petrodesign privind retehnologizarea instalației de formaldehidă cu conversie ridicată (catalizator de argint). Schema instalației prezentată în figura 2 are ca parte principală saturatorul tip coloană.

Ca materii prime s-au folsit metanolul p.a. "Reactivul" și apă distilată.

S-au preparat două amestecuri sintetice metanol-apă care s-au introdus în blaz, S_B și în vasul de alimentare S_A. Coloana de distilare (1) umplută cu inele ceramice 5x5x1,5 cu L = 1800 mm și ϕ = 22 mm a avut o eficacitate de 11TT.

S-a încărcat în blazul (*2*) 700 cm^3 soluție S_B, cantitate necesară atât pentru umplerea traseului de recirculare (200 cm^3), cât și pentru blaz (500 cm^3) pentru menținerea unui nivel constant în timpul experimentărilor. S-a pornit pompa de recirculare (*13*), precum și încălzirea la preîncălzitorul (*3*), blazul (*2*) și mantaua coloanei (*1*). După atingerea parametrilor s-a pornit alimentarea cu aer de la compresor și s-a fixat presiunea de lucru la manometrul (*9*) cu ajutorul unui ventil de reglaj. S-a reintrodus în circuit cu ajutorul pompei de recirculare (*13*) cantitatea de lichid eventual antrenată în timpul manevrelor de stabilire a presiunii de lucru.

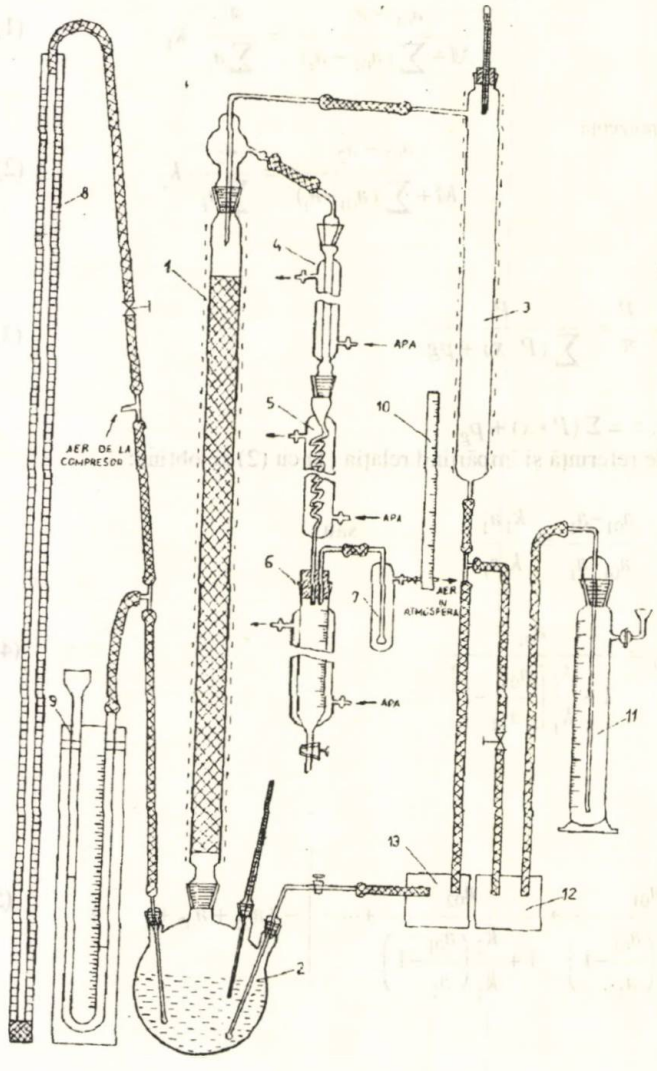


Fig. 2. Schema instalației de laborator:
1-coloana cu umplutură;
2-blaz coloană; *3*-preîncălzitor;
4-5-condensator; *6*-vas de colectare;
7-vas de siguranță; *8*-turn de protecție;
9-manometru cu mercur; *10*-rotametru;
11-vas de alimentare; *12*-pompa de alimentare; *13*-pompa de recirculare

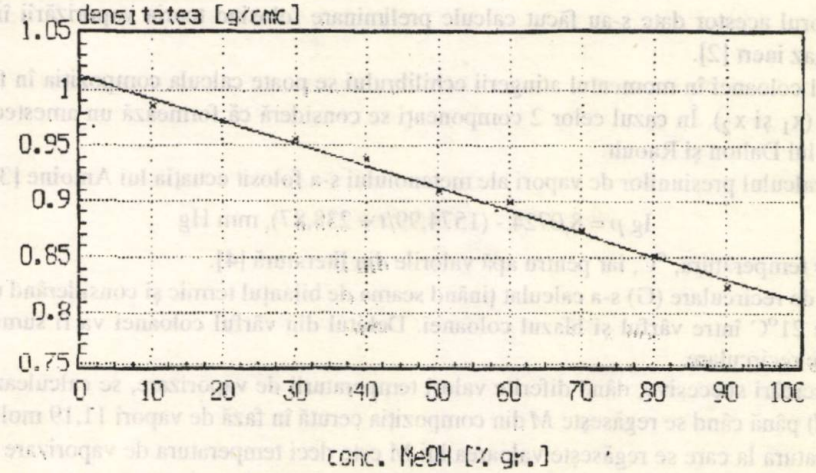


Fig. 3. Curba de variație a densității soluțiilor CH_3OH-H_2O în funcție de concentrația în metanol

S-a pornit alimentarea cu pompa (*12*) și s-a urmărit ca debitele de alimentare și de colectare să fie sensibil egale pe tot parcursul experimentului. Produsul antrenat a fost condensat în condensatoarele (*4* și *5*), colectat în vasul (*6*) și analizat.

Compoziția produsului colectat s-a determinat din curba de variație a densității la 20°C cu concentrația în metanol. Această curbă stabilită experimental, având ecuația de regresie lineară de forma:

$$d = 1{,}0136 - 0{,}00203c$$

unde:

d = densitatea la 20°C, g/cm^3

c = % gr. metanol

este prezentată în figura 3.

Rezultate și discuții

Experimentările au avut drept scop determinarea parametrilor de lucru ai saturatorului tip coloană. La baza lucrărilor a stat studiul elaborat de Petrodesign privind retehnologizarea instalațiilor de formaldehidă, precum și unele informații de literatură [1]. În acest sens, s-au folosit următoarele date:

- compoziție de blaz S_B: 38% metanol și 62% apă;
- compoziție de alimentare S_A: 69,6% metanol și 30,4% apă;
- debite de recirculare și alimentare reduse proporțional cu debitul maxim de aer de 250 l/h, ce a putut fi obținut în laborator; debite mai mari de 250 l/h aer duc la înecarea coloanei.

La un debit de 250 l/h aer corespunde un debit de alimentare de 250 g/h soluție S_A cu următoarea compoziție:

		% gr.	g/h	moli/h
CH_3OH	(1)	69,6	174	5,44
H_2O	(2)	30,4	76	4,22
		100,0	250	9,66

Compoziția în fază de vapori, ce trebuie obținută, este următoarea:

		g/h	%gr	moli/h	y%mol	y
CH_3OH	(1)	174,00	30,35	5,44	26,10	0,261
H_2O	(2)	76,00	13,26	4,22	20,23	0,202
Aer	(3)	323,25	56,39	11,19	53,67	0,537
		573,25	100,00	20,85	100,00	1,000

Cu ajutorul acestor date s-au făcut calcule preliminare folosind teoria vaporizării în echilibru în prezența unui gaz inert [2].

În vârful coloanei în momentul atingerii echilibrului se poate calcula compoziția în fază lichidă în metanol și apă (x_1 și x_2). În cazul celor 2 componenți se consideră că formează un amestec ideal și s-au folosit relațiile lui Dalton și Raoult.

Pentru calculul presiunilor de vapori ale metanolului s-a folosit ecuația lui Antoine [3]:

$$\lg p = 8{,}0724 - (1574{,}99/t + 238{,}87),\ \text{mm Hg}$$

unde t = temperatura, °C, iar pentru apă valorile din literatură [4].

Debitul de recirculare (G) s-a calculat ținând seama de bilanțul termic și considerând un gradient de temperatură de 21°C între vârful și blazul coloanei. Debitul din vârful coloanei va fi suma debitelor de alimentare și de recirculare.

Prin încercări succesive, dând diferite valori temperaturii de vaporizare, se calculează numărul de moli de aer (M) până când se regăsește M din compoziția cerută în fază de vapori 11,19 moli/h (4).

Temperatura la care se regăsește valoarea lui M este deci temperatura de vaporizare a amestecului metanol-apă.

Pe baza teoriei expuse s-au calculat pentru 5 presiuni de lucru π = 1,2, 1,276, 1,35, 1,4 și 1,6 ata., compoziția în fază lichidă (x_1 și x_2) compoziția din vârful coloanei la echilibru, compoziția de blaz (aceeași cu cea de recirculare) și numărul de moli de aer necesari vaporizării amestecului de alimentare (S_A). Datele sunt trecute în tabelul 1.

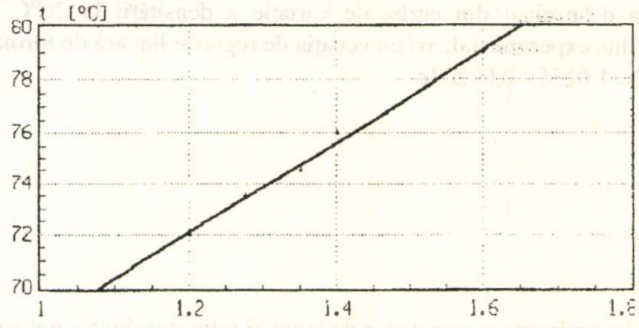


Fig. 4. Curba de variație a temperaturii de vaporizare cu presiunea de lucru

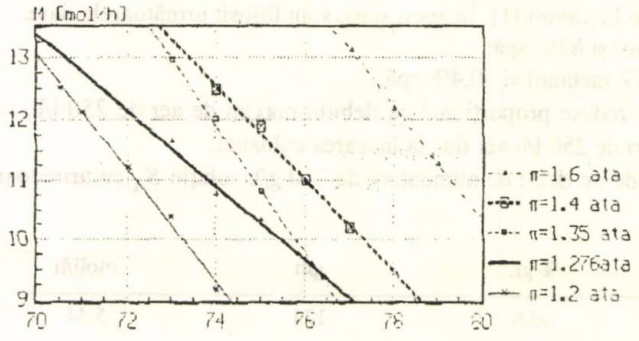


Fig. 5. Curba de variație a temperaturii de vaporizare cu debitul de aer la π=ct.

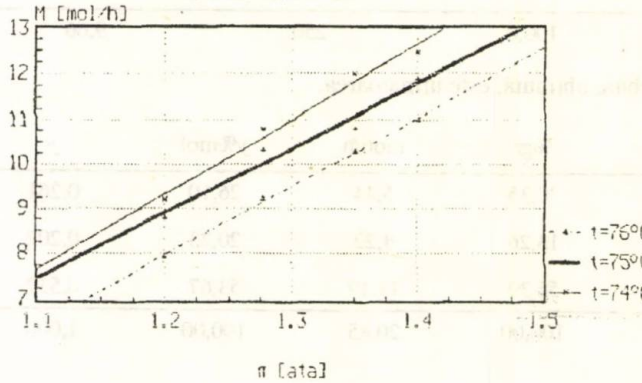


Fig. 6. Curba de variație a debitului de aer cu presiune de lucru, la t = ct

Tabelul 1

CALCULUL TEMPERATURII DE VAPORIZARE ȘI COMPOZIȚIEI DE VÂRF ÎN SATURATORUL TIP COLOANĂ, LA DIFERITE PRESIUNI DE LUCRU

Debit aer=250 l/h=11,19 moli/h

Compoziția de alimentare: 69,6%gr. CH_3OH și 30,4%gr. H_2O

π ata	T °C	Reciclu G g/h	Debit de vârf g/h	Compoziția de alimentare în vârf				Compoziția din blaz		M moli/ aer
				% gr		% moli/h		% gr		
				CH_3OH	H_2O	CH_3OH	H_2O	MeOH	H_2O	
1,2	70,5	4561,13	4811,13	36,38	63,62	54,69	170,05	34,55	65,45	12,49
	71,0	4557,10	4807,10	36,43	63,57	54,72	169,08	34,61	65,39	12,11
	72,0	4549,20	4799,20	36,55	63,35	54,82	168,17	34,73	65,27	11,20
	73,0	4541,20	4791,20	36,67	63,33	54,91	168,90	34,81	65,19	10,38
	74,0	4533,30	4783,30	36,88	63,12	55,13	167,74	35,07	64,93	9,16
	75,0	4525,40	4775,40	36,89	63,11	55,05	167,43	35,08	62,92	8,76
	76,0	4517,40	4767,40	37,05	62,95	55,20	166,73	35,25	64,75	7,94
1,276	72	4549,20	4799,20	36,54	63,46	54,80	169,20	34,72	65,24	12,10
	73	4541,20	4791,20	36,70	63,30	54,95	168,49	34,90	65,10	11,62
	74	4506,10	4756,10	36,79	63,21	54,68	167,02	35,00	65,00	10,75
	75	4525,40	4775,40	36,92	63,08	54,10	167,35	35,40	64,60	10,32
1,350	73	4558,80	4808,80	36,58	63,42	54,97	169,43	43,81	65,19	12,95
	74	4533,30	4783,30	36,77	63,23	54,96	168,03	34,96	65,04	11,98
	75	4525,40	4775,40	36,88	63,12	54,04	167,46	34,99	65,01	10,80
	76	4517,40	4767,40	37,03	62,97	55,17	166,78	35,23	66,77	10,28
1,4	74	4533,30	4783,30	36,79	63,21	54,99	167,97	34,92	65,02	12,46
	75	4525,40	4775,40	36,90	63,10	55,07	167,40	35,23	64,77	11,87
	76	4517,40	4767,40	37,00	63,00	55,20	166,80	35,23	64,77	11,00
	77	4509,50	4759,50	37,10	62,90	55,22	166,24	35,30	64,70	10,19
1,6	77	4237,20	4487,20	37,20	62,80	52,08	156,70	35,20	64,80	13,11
	78	4494,70	4744,70	37,20	62,80	55,21	165,45	35,44	64,56	12,15
	79	4496,90	4746,90	37,40	62,60	55,44	165,17	35,60	64,40	11,27

Pe baza datelor din tabelul 1 s-a trasat curba de variație a temperaturii de vaporizare cu presiunea de lucru $t_v = f(\pi)$, (fig. 4), curba de variație a temperaturii de vaporizare cu debitul de aer la presiune constantă (fig. 5) și curba de variație a debitului de aer cu presiunea de lucru la vaporizare constantă (fig. 6).

Se constată că, odată cu creșterea presiunii de lucru, crește temperatura necesară vaporizării în echilibru, cu aer a amestecului de alimentare.

Se observă că temperatura de vaporizare scade cu creșterea debitului din aer la aceeași presiune de lucru și că la temperatura constantă de vaporizare, debitul de aer necesar crește cu creșterea presiunii de lucru.

Temperatura de vaporizare și compoziția din vârful coloanei obținute prin calcul s-au verificat în instalația de laborator.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

REZULTATE EXPERIMENTALE

Debit aer=250 l/h

Debit de recirculare: 4825,4 cm^3/h

Soluție de alimentare: 69,6% gr. CH_3OH și 30,4%gr. H_2O

Soluție blaz: 38%gr. CH_3OH și 62%gr. H_2O

Nr. probe	Presiune de lucru ata	Temperatura preîncălzire,°C		Temperatura blaz,°C		Debit alimentare cm^3/h	Colectare		
		calculat	exper.	calculat	exp.		Debit cm^3/h	d^{20}	%gr. CH_3OH
1	1,200	72,0	71,5	53,5	54,0	214,0	248,0	0,8664	72,40
2			71,5		54,6	296,0	266,0	0,8751	68,00
3			72,0		54,1	284,0	274,0	0,8755	68,0
medie			71,7		54,2	264,0	264,0		69,50
1	1,200	72,0	72,0	53,5	53,5	260,0	266,0	0,8669	68,60
2			72,0		53,6	284,0	265,0	0,8636	72,80
3			72,0		53,8	252,0	256,0	0,8664	68,40
medie			72,0		53,6	266,7	262,3		69,95
1	1,276	73,5	73,0	55,0	53,6	270,0	280,0	0,8679	71,80
2			73,0		53,6	280,0	276,0	0,8710	70,30
3			73,0		53,6	270,0	283,0	0,8723	69,70
medie			73,0		53,6	273,3	279,6		70,60
1	1,276	73,5	73,0	55,0	56,0	246,0	262,0	0,8620	69,20
2			73,0		55,6	260,0	266,0	0,8667	67,80
3			73,0		55,9	280,0	272,0	0,8698	66,60
medie			73,0		55,8	262,0	266,7		67,90
1	1,335	74,5	74,0	56,0	57,2	266,0	270,0	0,8705	70,50
2			74,3		57,2	270,0	280,0	0,8665	72,50
3			74,0		56,7	253,0	250,0	0,8763	67,60
medie			74,0		57,0	263,0	266,7		70,20
1	1,400	76,0	76,0	57,0	58,1	236,0	284,0	0,8777	66,90
2			76,0		58,0	252,0	268,0	0,8825	64,60
3			76,0		58,3	244,0	264,0	0,8841	63,70
medie			76,0		58,1	243,0	272,0		65,10

Se constată, la presiunile de lucru 1,2, 1,276 și 1,35 ata., o concordanță bună între debitul de alimentare și cel de colectare, iar diferența de temperatură la vârful coloanei (preîncălzitor) între valoarea calculată și cea experimentală este de 0,5 - 1°C.

La o presiune de lucru de 1,4 ata. s-a constatat că debitul de colectare este mai mare decât cel de alimentare, iar compoziția produsului colectat este puțin diferită decât a soluției de alimentare (sub 3%). Diferența de temperatură între valoarea găsită prin calcul și cea experimentală este de 3-4°C.

Scăzând treptat temperatura la preîncălzitor de la 76°C la 72°C se constată că la 72-73°C debitul de alimentare este practic egal cu cel de colectare, iar compoziția produsului colectat este practic aceeași cu a produsului alimentat.

Pe parcursul experimentărilor s-a constatat o scădere a concentrației de metanol, în produsul colectat corespunzând unei pierderi de circa 15% metanol. Se impune o corectare a acesteia.

Concluzii

Experimentările efectuate pe instalația de laborator au arătat că:

- variațiile compoziției obținute în faza de vapori față de cele prescrise sunt în limite de sub 3%;
- diferențele de temperatură la vârful saturatorului tip coloană între calcule și datele experimentale nu depășesc 2°C.

Datele experimentale, selecționate dintr-un număr mare de teste, concordă bine între ele și vor fi folosite pentru verificarea funcționării corecte a saturatorului tip coloană din instalația industrială pentru sinteza formaldehidei de pe platforma Viromet-S.A.

Datele de calcul teoretice au valoare numai prin corelare cu cele experimentale. Este recomandabil ca, ori de câte ori se face schimbarea compoziției de alimentare în instalație, să se facă și calculul temperaturii de vaporizare utilizând un program pe calculator PC.

Instalația de formaldehidă retehnologizată duce la creșterea conversiei metanolului cu circa 25%, tehnologia devenind competitivă cu tehnologiile pe plan mondial bazate pe procedeul cu catalizator de argint cu conversie ridicată.

Bibliografie

1. AICHER, A., Brevet Germania, nr. 3.402.995, 1985
2. ROBU, V., I., Distilare-fracționare, Ed. Tehnică, București, 1963
3. YAWS, C., L., și YANG, H., C., Hydroc. Process., octombrie, 1989, p. 65
4. NENIȚESCU, C., D. ș.a., Manualul inginerului chimist, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1952, p. 1354

Intrat în redacție: 25 VIII 1993

CONSTANTIN DĂESCU
CRISTINA POP
ŞTEFAN TOMAS
ZLATIMIR STANOIEV
SOREL MUREŞAN
HORIA IOVU

Diagrama ternarului benzen - propanol - apă

C.Z.: 541. 123. 3

The saturation isotherm (Gibbs diagram) for the mixture benzene-propanol-water, at 20°C, is studied and a method of analytical determination of conjugated points, based on equations correlating compositions of the two phases, is given.

Propanolul este o materie primă mai puţin folosită în tehnologiile organice din cauza disponibilităţii reduse. Utilizarea sa în reacţii de esterificare, oxidare la aldehidă şi în procesele de extracţie din industria farmaceutică [1-4] impune recuperarea acestuia. Recuperarea propanolului este îngreunată de miscibilitatea sa cu apa. Datele referitoare la echilibrul fazelor amestecurilor de propanol-apă cu solvenţi organici [5] au permis selectarea benzenului drept solvent, dar nu sunt suficient de precise pentru scopurile practice. Necesitatea recuperării propanolului dintr-o tehnologie de esterificare din industria farmaceutică a impus determinarea diagramei amestecului ternar benzen-propanol-apă.

Partea experimentală

S-au determinat punctele izotermei de saturaţie prin "titrarea" cu un component al unui amestec cunoscut din celălalte două componente până la obţinerea opalescenţei urmată de modificarea fazei. Câteva puncte sunt date în tabelul 1. S-au făcut trei seturi de determinări corespunzătoare "titrării" cu fiecare component.

Compoziţiile şi rapoartele masice ale punctelor izotermei corespunzătoare conodelor s-au determinat prin cântărirea celor două faze separate cantitativ ale unor amestecuri heterogene de compoziţie exact cunoscută. Prin gaz cromatografie s-a determinat compoziţia fiecărei faze. Rezultatele sunt date în tabelul 2.

S-a lucrat cu reactanţi de calitate p.a. Reactivul, o instalaţie de microbiurete termostatate la 20°C şi un Fractovap 2400T Carlo Erba cu două coloane înseriate cu SE30/Cromosorb W-AW-DMCS şi Cromosorb 101 la 160°C cu catarometru 180 mA şi purtător azot.

Rezulate şi discuţii

S-a trasat diagrama Gibbs a amestecului ternar benzen-propanol-apă (PhH-PrOH-HOH) pentru 20,0°C prin determinarea punctelor izotermei de saturaţie - curba binodală - (fig. 1). Solubilitatea deosebit de scăzută a benzenului în apă şi a apei în benzen, de 0,175% şi respectiv 0,05% [6] şi polarităţile extreme ale celor două componente duc la o curbă de simetrie avansată.

Prof. dr. ing. CONSTANTIN DĂESCU şi ing. ZLATIMIR STANOIEV, Universitatea Tehnică Timişoara. Ing. CRISTINA POP, ing. ŞTEFAN TOMAS, ing. SOREL MUREŞAN şi dr. ing. HORIA IOVU, Universitatea Politehnica Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială

Tabelul 1

COMPOZIȚIA AMESTECURILOR PhH-PrOH-HOH DE PE IZOTERMA DE SATURAȚIE DE 20°C

Nr.	X_B	X_P	X_A
1	99,8	0,1	0,1
2	91,4	4,5	1,1
3	84,0	15,0	1,0
4	74,6	22,6	2,8
5	69,3	26,6	4,1
6	64,0	31,5	4,5
7	56,3	36,6	7,1
8	46,7	42,7	10,6
9	40,2	48,3	11,3
10	32,1	52,2	15,7
11	26,3	53,8	19,9
12	21,1	54,9	24,0
13	16,4	55,7	27,9
14	12,8	53,4	33,8
15	11,1	53,1	35,8
16	8,8	49,4	41,8
17	7,8	45,7	46,5
18	6,6	44,6	48,8
19	4,7	38,3	57,0
20	4,5	37,4	58,1
21	1,2	20,8	78,0
22	1,1	16,5	82,4
23	0,45	8,2	91,4
24	0,1	0,1	99,8

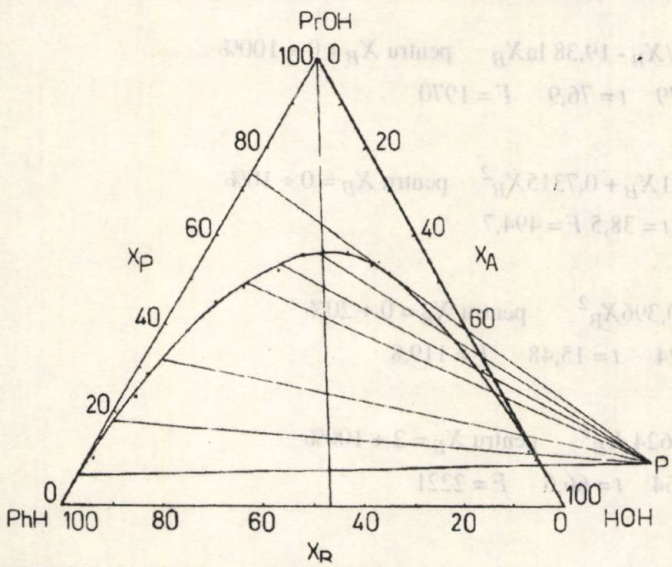


Fig. 1. Diagrama Gibbs a amestecurilor PhH-PrOH-HOH

Tabelul 2

COMPOZIȚIA FAZELOR PUNCTELOR CONJUGATE ALE AMESTECURILOR PhH-PrOH-APĂ LA 20°C

Nr	Faza benzenică				Faza apoasă			
	%	X_B	X_P	X_A	%	X_B	X_P	X_A
1	50,1	68,0	28,0	3,7	49,9	1,3	13,5	85,4
2	54,7	59,6	34,5	5,6	45,3	1,5	15,0	83,4
3	59,3	52,7	39,2	7,6	40,7	2,0	18,0	80,0
4	62,7	47,4	43,4	9,4	37,3	2,2	20,4	77,5
5	66,6	41,3	47,0	11,4	33,4	2,7	22,6	74,6
6	70,2	37,4	49,2	13,0	29,8	2,9	25,0	72,5
7	72,8	34,0	51,2	15,5	27,2	3,2	27,6	69,5
8	78,9	29,5	53,5	16,9	21,1	3,6	30,3	66,0
9	81,0	27,0	54,4	18,1	19,0	4,3	32,7	63,0
10	89,1	24,2	55,5	20,0	10,9	4,6	34,7	60,6
11	97,5	21,2	56,1	22,5	2,5	5,3	38,5	56,4
$\bar{\varepsilon}_r$		±2,5%	±2,2%			±5,1%		±1,0%

Punctele conjugate de pe izotermă se determină prin gaz cromatografierea celor două faze în echilibru rezultate din amestecuri heterogene. Conodele se intersectează în punctul de lucru care nu respectă regula lui Tarasenkov (amplasarea pe prelungirea laturii PhH-HOH a triunghiului). Se găsesc la intersecția dreptei de 8,4% PrOH cu cea care trece prin 74% PrOH-26% PhH și 38% PrOH-62% HOH, tangentă în punctul critic. Acesta este caracterizat de concentrațiile: 10,6% PhH, 52,1% PrOH, 37,3% HOH.

Se poate renunța la metoda grafică a punctului de lucru [7] și cea a curbei de lucru [8] în favoarea uneia analitice, care să permită utilizarea tehnicii de calcul și totodată mărirea preciziei rezultatelor și reducerea timpului de lucru. Pentru aceasta se trec datele obținute în coordonate rectangulare prin exprimarea $X_P = f(X_B)$ și $X_A = f(X_B)$, unde X_A, X_B, X_P sunt concentrațiile procentuale masice ale apei, benzenului respectiv propanolului ale amestecurilor de pe izotermă. Rezultatele ecuațiilor:

$$X_A = 85{,}52 - 3{,}045/X_B - 19{,}38 \ln X_B \quad \text{pentru } X_B = 0 \div 100\% \tag{1}$$
$$n = 28 \quad r = 0{,}9979 \quad t = 76{,}9 \quad F = 1970$$

$$X_A = 101{,}1 - 12{,}21X_B + 0{,}7315X_B^2 \quad \text{pentru } X_B = 0 \div 10\% \tag{2}$$
$$n = 13 \; r = 0{,}9970 \; t = 38{,}5 \; F = 494{,}7$$

$$X_P = 9{,}555\, X_B - 0{,}396X_B^2 \quad \text{pentru } X_B = 0 \div 20\% \tag{3}$$
$$n = 22 \quad r = 0{,}9624 \quad t = 15{,}48 \quad F = 119{,}8$$

$$X_P = 58{,}19 - 0{,}00624\, X_B^2 \quad \text{pentru } X_B = 2 \div 100\% \tag{4}$$
$$n = 35 \quad r = 0{,}9964 \quad t = 66{,}6 \quad F = 2221$$

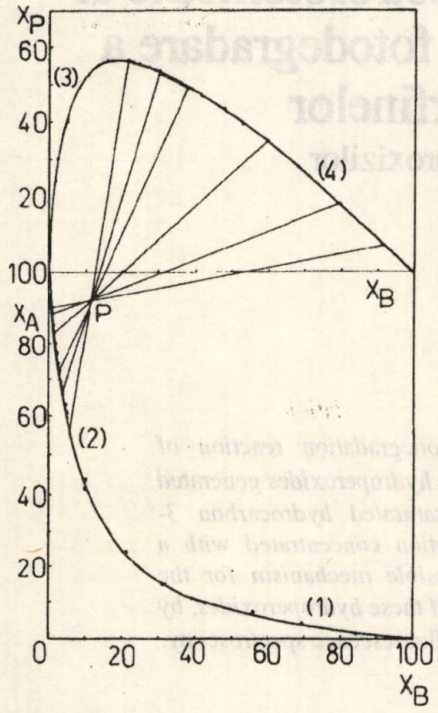


Fig. 2. Izoterma de saturație în coordonate rectangulare

unde *n*, *r*, *t*, F reprezintă numărul de date, coeficientul de corelare, testul Student și testul Fisher. Ecuațiile (2) și (4) descriu mai fidel porțiunea utilă a curbelor.

Cunoașterea punctelor conjugate permite determinarea din intersecția noilor conode a unui nou punct de lucru (fig. 2), caracterizat de $X_B = 11{,}2 \pm 0{,}1$ și $X_A = 92{,}5 \pm 0{,}2$.

Punctele conjugate de pe curbele (2) și (4) pot fi determinate din intersecția conodei cu una din curbe. În ecuația conodei

$$(Y - 92{,}5) / (Y^1 - 92{,}5) = (X_B - 11{,}2) / (X_B{}^1 - 11{,}2) \qquad (5)$$

Y poate fi X_A sau $(100 + X_P)$, coordonatele unuia din punctele conjugate sunt $X_B{}^1$ și Y^1 ($X_A{}^1$ sau $X_P{}^1 + 100$), iar în ecuația (4) $X_p \leftrightarrow 100 + X_p$ conform construcției din figura 2.

Pentru mai multe perechi de puncte conjugate, determinate experimental, s-au determinat erorile relative ale valorilor calculate prin această metodă. Mediile valorilor relative sunt date în tabelul 2. Ele sunt de 1,5 ÷ 2 ori mai mici decât cele obținute prin metoda grafică a punctului de lucru.

Bibliografie

1. LUDWIG, B.J. și PIECH, E.C., J. Amer.Chem. Soc., **73**, 1951, p. 5779
2. HILTMANN, R., WOLLWEBER, H. și WIRTH, W., Brevet Germania, nr. 1.134.981 din 11.03.1962
3. LEDNICER, D. și MITSCHER, L.A., "The Organic Chemistry of Drug Synthesis", J. Wiley & Sons, New-York, **1**, 1977, p. 218
4. EHRHARDT, G. și RUSCHIG, H., "Arzneimittel: Entwicklung, Wirkung, Darstellung", Verlag Chemie, Weinheim, **1**, 1972, p. 261
5. *** "Spravocinik po rastvorimosti", Izd.Akad.Nauk SSSR, Moscova, **2**, 1963
6. *** "Spravocinik himika", Ed. II, Izd. Himia, Moscova, **3**, 1964, p. 465
7. ALDERS, L., "Liquid-liquid Extraction", Elsevier, Amsterdam, 1959
8. BRATU, E.A., "Operații unitare în ingineria chimică:, Ed. Tehnică, București, **3**, 1985

Intrat în redacție: 26 XI 1995

RODICA - MARIANA ION
IRINA NIȚĂ

Studiul spectrofotometric al reacției de fotodegradare a tetraarilporfinelor

Efectul hidroperoxizilor

C.Z.: 535. 322. 1:547. 979. 733

This paper presents an approach to the photodegradation reaction of tetraphenylporphine (TPP), in the presence of some hydroperoxides generated during the photooxidation reaction of the unsaturated hydrocarbon 3-dodecene and under irradiation with solar radiation concentrated with a parabolic mirror.This paper also presents a possible mechanism for the photodegradation reaction of TPP in the presence of these hydroperoxides, by means of some spectral analyses: UV/VIS, IR and fluorescence spectroscopy.

Reacțiile de fotooxidare fac parte din clasa reacțiilor convertoare de energie solară și constau în atacul oxigenului la poziția alilică a unei hidrocarburi nesaturate cu generare de hidroperoxid sau de un amestec de hidroperoxizi [1].

Totodată, oxigenul participant la reacție provoacă și degradarea ireversibilă a fotosensibilizatorilor porfirinici utilizați în reacție ca agenți de transfer de energie [2,3].

În această lucrare se propune studierea mecanismului reacției de fotodegradare a fotosensibilizatorilor porfirinici (tetrafenilporfina (TPP) și tetranaftilporfina (TNP) pe parcursul reacției de fotooxidare a fracțiunilor nesaturate C_{10} (deci în prezența hidroperoxizilor generați) și compararea rezultatelor obținute cu rezultatele de la fotodegradarea TPP și TNP în absența substratului organic și a hidroperoxizilor generați.

Partea experimentală

Aparatura și tehnica de lucru

Pentru studierea reacției de fotodegradare a TPP și TNP în prezența hidroperoxizilor, s-a realizat o instalație fotochimică constituită dintr-un fotoreactor din cuarț prevăzut cu manta pentru răcire și amplasat în focarul unei oglinzi parabolice ce concentrează în focarul ei de circa de cinci ori radiația solară incidentă.

În acest fotoreactor, s-a realizat fotooxidarea fracțiunilor nesaturate C_{10}, utilizând ca fotosensibilizator TPP și TNP.

Analiza hidroperoxizilor generați de reacția de fotooxidare la diverși timpi de iradiere, s-a realizat prin metoda iodometrică [4].

Urmărirea modificărilor spectrale ale porfirinelor utilizate ca fotosensibilizatori în reacția de fotooxidare, s-a realizat prin spectrofotometrie UV-VIS cu ajutorul unui spectrofotometru SPECORD M 400, Carl Zeiss Jena, prin spectrofotometrie IR cu ajutorul unui spectrofotometru SPECORD M 80, Carl Zeiss Jena și prin spectrofluorimetrie, utilizând pentru aceasta un spectrofluorimetru AMINCO-BOWMAN.

Dr. chim. RODICA - MARIANA ION, Zecasin S.A. București. Ing. IRINA NIȚĂ, Centrul de Cercetări Solar-Eoliene Agigea, Constanța

Materiale utilizate

TPP şi TNP s-au preparat şi purificat în laborator, după metodele prezentate în literatură [5,6].

Ca solvent de lucru s-a utilizat benzen (Reactivul) fără tiofen şi uscat pe sodiu metalic.

Ca hidrocarbură nesaturată s-a utilizat 3-dodecena, de proveniență Petrobrazi, purificată prin distilări repetate la presiune scăzută.

Rezultate şi discuţii

În figura 1 sunt prezentate curbele de scădere a concentrației TPP şi TNP aflate în soluție benzenică, dar în absența hidroperoxizilor.

În figura 2 sunt prezentate curbele de scădere a concentrației TPP şi TNP în prezența hidroperoxizilor generați fotochimic prin fotooxidare.

Se observă că în prezența hidroperoxizilor generați prin fotooxidare, viteza de fotodegradare a TPP şi TNP este mult mărită.

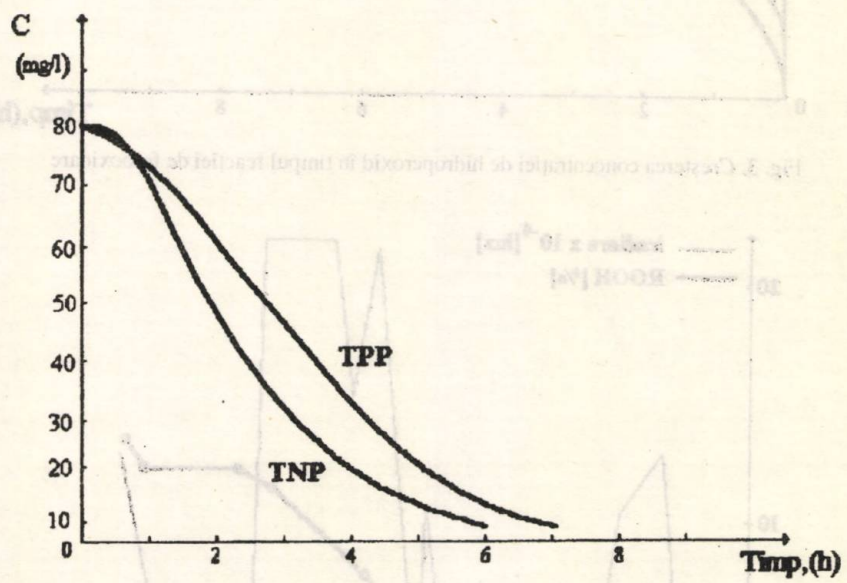


Fig. 1. Scăderea concentrației de TPP şi TNP în absența hidroperoxidului

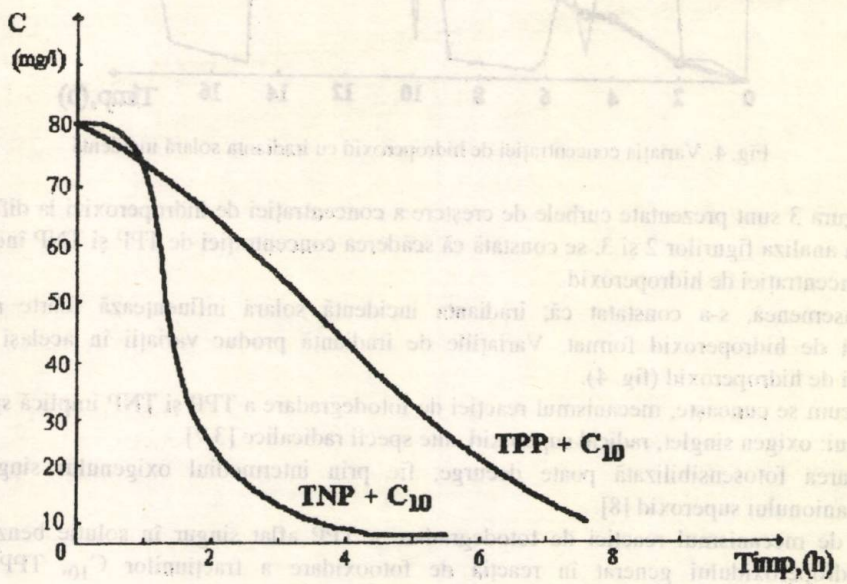


Fig. 2. Scăderea concentrației de TPP şi TNP în prezența hidroperoxidului

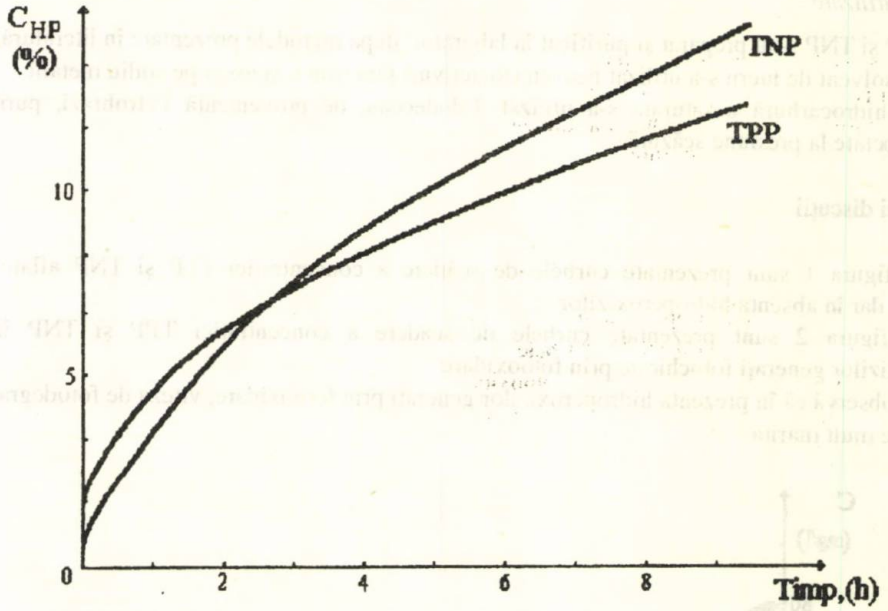


Fig. 3. Creşterea concentraţiei de hidroperoxid în timpul reacţiei de fotooxidare

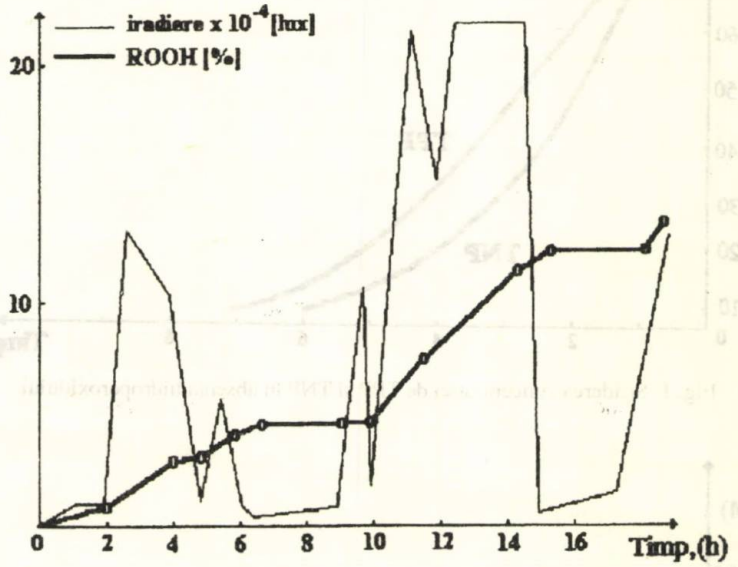


Fig. 4. Variaţia concentraţiei de hidroperoxid cu iradianta solară incidentă

În figura 3 sunt prezentate curbele de creştere a concentraţiei de hidroperoxizi la diferiţi timpi de iradiere. Din analiza figurilor 2 şi 3, se constată că scăderea concentraţiei de TPP şi TNP începe odată cu creşterea concentraţiei de hidroperoxid.

De asemenea, s-a constatat că, iradianta incidentă solară influenţează foarte mult variaţia concentraţiei de hidroperoxid format. Variaţiile de iradianţă produc variaţii în acelaşi sens asupra concentraţiei de hidroperoxid (fig. 4).

Aşa cum se cunoaşte, mecanismul reacţiei de fotodegradare a TPP şi TNP implică specii reactive ale oxigenului: oxigen singlet, radical superoxid, alte specii radicalice [3,7].

Oxidarea fotosensibilizată poate decurge, fie prin intermediul oxigenului singlet, fie prin intermediul anionului superoxid [8].

Faţă de mecanismul reacţiei de fotodegradare a TPP aflat singur în soluţie benzenică [3], în prezenţa hidroperoxidului generat în reacţia de fotooxidare a fracţiunilor C_{10}, TPP şi TNP se fotodegradează astfel:

$$TPP \xrightarrow{h\nu} {}^1TPP^* \quad (1)$$

$${}^1TPP^* \rightarrow {}^3TPP^* \quad (2)$$

$${}^3TPP^* + {}^3O_2 \rightarrow TPP + {}^1O_2 \quad (3)$$

$${}^3TPP^* + {}^3O_2 \rightarrow TPP^{+\bullet} + O_2^{-\bullet} \quad (4)$$

$$ROOH + {}^3TPP^* \rightarrow RO^{\bullet} + (TPP^{+\bullet} + OH^-) + OH^{\bullet} \quad (5)$$

$$OH^{\bullet} + O_2^{-\bullet} \rightarrow OH^- + O_2 \quad (6)$$

$$(TPP^{+\bullet} + OH^-) + RO\bullet \rightarrow H_2O + R = O + {}^3TPP^* \quad (7)$$

$$ROOH + {}^3TPP^* \rightarrow R^{\bullet} + (OOH^{-\bullet} + TPP^{+\cdot}) \quad (8)$$

$$(TPP^{+\cdot} + OOH^{-\cdot}) + R^{\bullet} \rightarrow ROOH + {}^3TPP^* \quad (9)$$

$$ROOH + {}^3TPP^* \rightarrow TPP^{+\bullet} + O_2^{\bullet} + RH \quad (10)$$

$$TPP^{+\bullet} + O_2^{-\bullet} \rightarrow (TPPO_2^{+\bullet}) \quad (11)$$

$$(TPPO_2^{+\bullet}) + TPP \rightarrow (TPPO_2)^* \quad (12)$$

$$(TPPO_2)^* \rightarrow TPPO_2 + h\nu'' \quad (13)$$

În favoarea acestui mecanism propus stau următoarele argumente:

1) viteza reacției de fotodegradare a TPP este mai mare în prezența hidroperoxizilor decât în absența hidroperoxizilor (fig. 1);

2) la adăugarea unui inhibitor de radicali (de exemplu 2,6 di-terț butilfenol), reacția de fotodegradare a TPP nu mai are loc, iar reacția de fotooxidare se desfășoară normal și cu eficiență mai bună (fig. 5). Acest fapt demonstrează încă o dată că reacția de fotodegradare a TPP și TNP este o reacție preponderent radicalică.

Inhibitorul de radicali captează toți radicalii generați de starea triplet a porfirinei/(ecuațiile 1-13);

3) analiza prin spectroscopie în IR a produșilor de fotodegradare a porfirinelor, evidențiază frecvențe nou apărute în regiunea 1600-1700 cm^{-1}, asociate cu frecvențele corespunzătoare grupărilor cetonice caracteristice produșilor ecuației (13) [2];

4) în urma procesului complex de oxidare, se produc compuși ce prezintă o fluorescență asociată unei suite complicate de reacții în cursul cărora se poate emite și chimiluminescență. Experimental, s-a constatat că intensitatea fluorescenței crește în paralel cu desfășurarea procesului de fotooxidare (deci cu creșterea concentrației de hidroperoxid) și scade odată cu descompunerea hidroperoxidului format. Aceasta indică o dependență liniară între intensitatea fluorescenței și concentrația de hidroperoxid format (fig. 6).

În urma reacției de fotosensibilizare rezultă compuși fluorescenți cu maxim de emisie la 493 nm (probabil compuși cetonici rezultați în procesele (6) sau (13). Corelația dintre viteza de fotodegradare a TPP, creșterea intensității de fluorescență asociată procesului de peroxidare concomitent cu cel de fotodegradare a TPP și variația procentului de hidroperoxid generat în reacția de fotooxidare, este prezentată în figura 7.

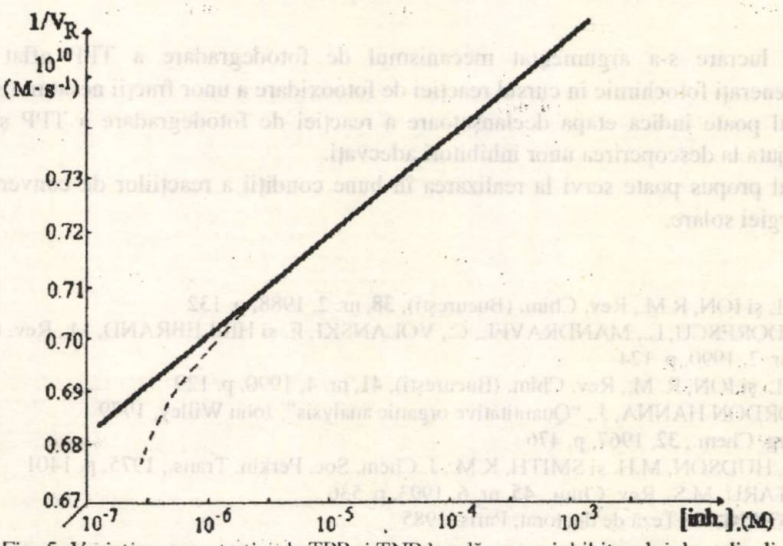


Fig. 5. Variația concentrației de TPP și TNP la adăugarea inhibitorului de radicali

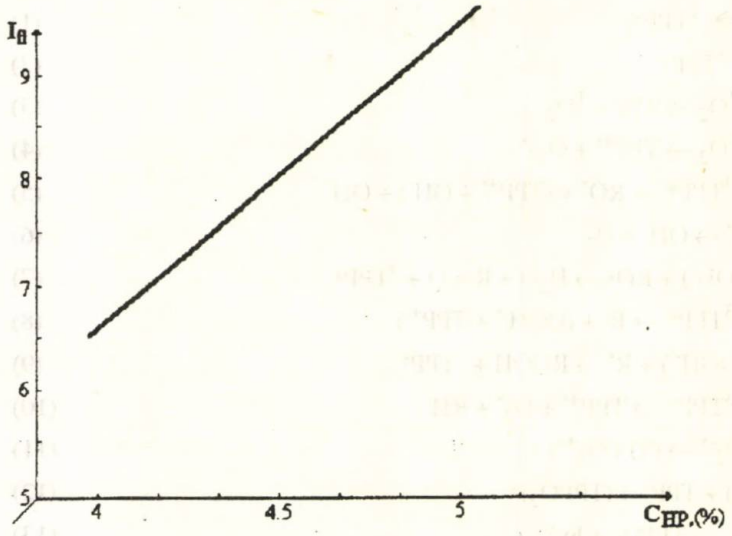


Fig. 6. Dependența dintre intensitatea fluorescenței și concentrația de hidroperoxid format prin fotooxidare

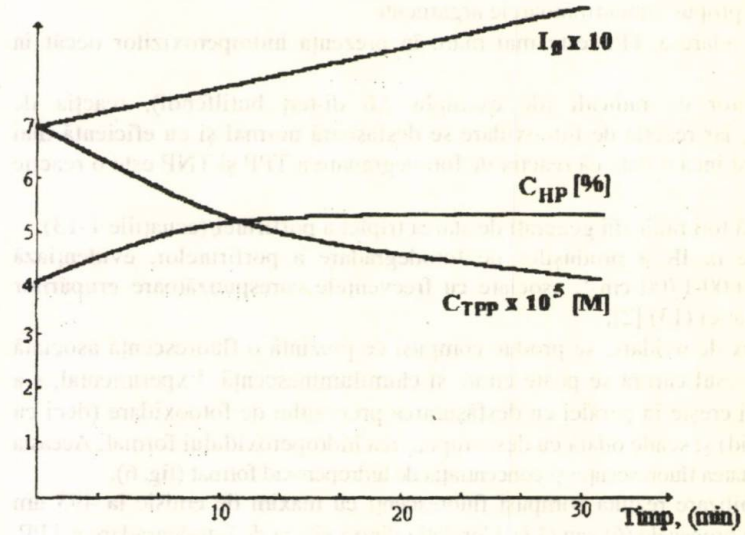


Fig. 7. Corelația dintre viteza de fotodegradare a TPP și TNP cu creșterea intensității de fluorescență asociată peroxidării și cu concentrația de hidroperoxid rezultat din reacția de fotooxidare

Asocierea acestor fenomene în cadrul aceluiași proces, demonstrează nu numai înrudirea lor, dar și implicarea lor în mecanismele fotochimice, ce participă la reacția de fotodegradare a TPP.

Concluzii

În această lucrare s-a argumentat mecanismul de fotodegradare a TPP aflat în prezența hidroperoxizilor generați fotochimic în cursul reacției de fotooxidare a unor fracții nesaturate C_{10}.

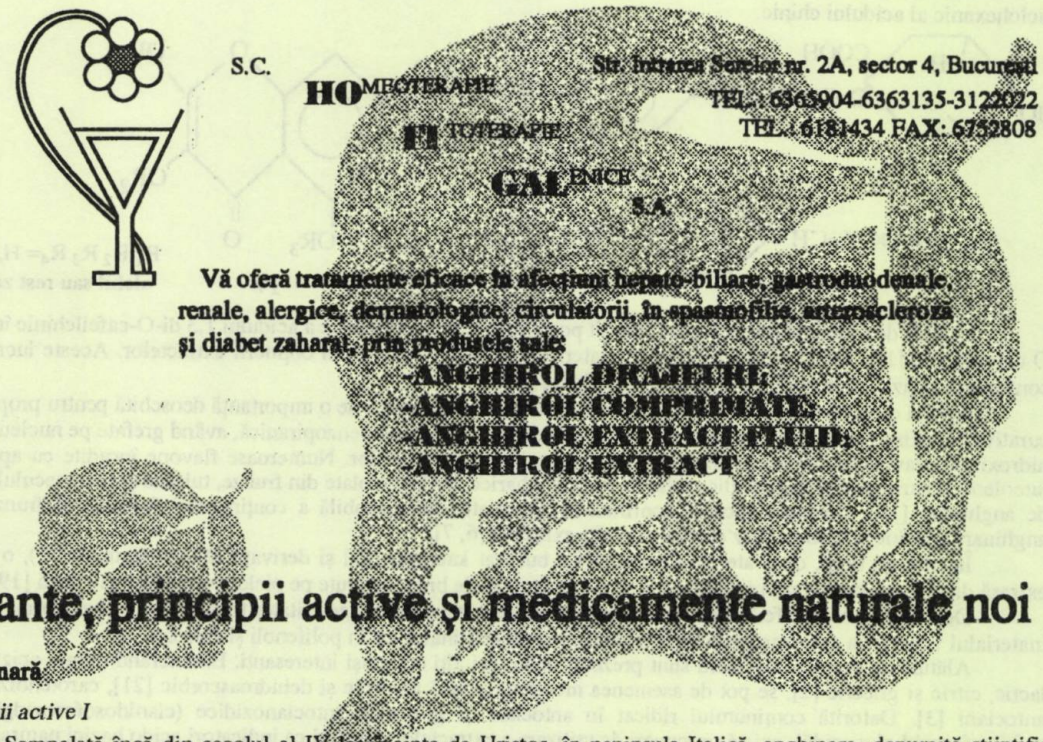
Mecanismul poate indica etapa declanșatoare a reacției de fotodegradare a TPP și TNP și, de asemenea, poate ajuta la descoperirea unor inhibitori adecvați.

Mecanismul propus poate servi la realizarea în bune condiții a reacțiilor de conversie și stocare fotochimică a energiei solare.

Bibliografie

1. TEODORESCU, L și ION, R.M., Rev. Chim. (București), **38**, nr. 2, 1988, p. 132
2. ION, R. M., TEODORESCU, L., MANDRAVEL, C., VOLANSKI, E. și HILLEBRAND, M., Rev. Chim. (București), **41**, nr. 2, 1990, p. 124
3. TEODORESCU, L. și ION, R. M., Rev. Chim. (București), **41**, nr. 4, 1990, p. 129
4. SIGGIA, S. și GORDON HANNA, J., "Quantitative organic analysis", John Willey, 1979
5. ADLER, A.D., Org. Chem., **32**, 1967, p. 476
6. BARNETT, G.H., HUDSON, M.H. și SMITH, K.M., J. Chem. Soc. Perkin. Trans., 1975, p. 1401
7. ION, R.M. și TATARU, M.S., Rev. Chim., **45**, nr. 6, 1993, p. 536
8. CHADIHI-DOUSTANI, C., Teză de doctorat, Paris, 1985

Intrat în redacție: 24 IX 1993



Plante, principii active și medicamente naturale noi

Anghinară

Principii active I

Semnalată încă din secolul al IV-lea înainte de Hristos, în peninsula Italică, anghinara, denumită științific Cynara Scolymus L. a fost cultivată ca legumă în Egiptul antic, fiind un obișnuit sortiment alimentar în Imperiul Roman. Și astăzi, ea este cultivată în acest scop în Franța, Italia și alte țări din Europa de vest.

Tratate de specialitate [1-2] diferențiază două subspecii de Cynara, cardunculus și scolymus, reunite într-o specie unică cardunculus. În sistematica genului există încă anumite aspecte neclarificate.

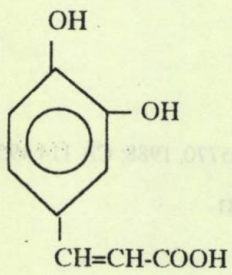
Plantă ierbacee perenă din familia Compositae, Cynara scolymus este cultivată în România încă din anul 1954, pentru principiile sale active existente în frunze. Aceste principii stau la baza obținerii unor valoroase medicamente utilizate în afecțiuni hepato-biliare, gastroduodenale, renale alergice, dermatologice, circulatorii, în arterioscleroză și diabet zaharat.

Pentru recoltarea frunzelor, anghinarea se tratează ca o cultură anuală. Apariția frunzelor se face treptat din primăvară până în toamnă în condiții normale de temperatură, lumină și umiditate, fiind posibile 3-4 recoltări pe an. În vederea conservării, frunzele se usucă la temperaturi $\leq 40^0C$ în uscătoare speciale.

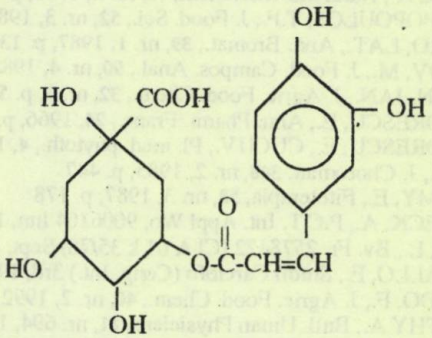
Multiple procedee fizico-chimice moderne au fost și continuă să fie utilizate în vederea identificării și determinării cantitative a principiilor active din anghinară. Printre acestea, menționând numai indicații mai recente, se pot enumera: cromatografia de strat subțire și pe hârtie [3], cromatografia de gaze [4], de înaltă performanță pentru lichide [5-7] sau ionică [8-9] spectroscopia de emisie sau adsorbție atomică [10-12], cea de emisie de raze X indusă de protoni [13], rezonanță magnetică nucleară de protoni și C^{13}, mono și bidimensională, spectrometrie de masă [14].

De o deosebită importanță pentru proprietățile terapeutice este conținutul în polifenoli al frunzelor de anghinară, cea mai mare parte din aceștia fiind derivați de acid cafeic (I).

Se menționează de obicei acidul clorogenic (II), o depsidă formată prin esterificarea acidului cafeic cu gruparea -OH din poziția 3 a acidului chinic (acidul 1, 3, 4, 5 tetrahidroxiciclohexan carboxilic) [1].

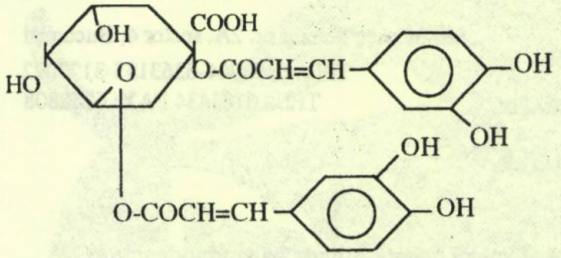


I

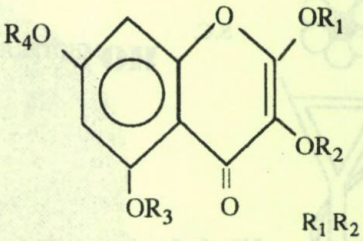


II

Din mai multe poziții posibile de legare a radicalilor cafeil, determinări de structură au stabilit, prin rezonanță magnetică de protoni de înaltă rezoluție [14], pentru cinarină o structură de acid 1,3 dicafeil-o-chinic, concordant cu formula III. S-a dovedit de asemenea că radicalii dicafeil așezați în pozițiile 1 și 3 sunt dispuși axial pe inelul ciclohexanic al acidului chinic.



III



IV

$R_1 R_2 R_3 R_4$= H, C_{1-4} alchil sau rest zaharic

Lucrări de pionierat românești au stabilit posibilitățile de izomerizare a acidului 1,3 di-O-cafeilchinic în 1,5 di-O-cafeilchinic [15, 16] în cursul prelucrării materialului vegetal, cu scopul obținerii extractelor. Aceste lucrări sunt confirmate astăzi prin tehnici moderne de investigare [17].

Alături de derivații de acid cafeilchinic cu structură polifenolică de o importanță deosebită pentru proprietățile curative ale extractelor de cinara, sunt flavonele. Compuși cu structură benzopiranică, având grefate pe nucleu grupări hidroxilice, flavonele dau multe din reacțiile caracteristice polifenolilor. Numeroase flavone înrudite cu apigenina, luteolena și naringenina, legate glicozidic de resturi zaharice, au fost izolate din frunze, tulpina și receptaculul florilor de anghinară [18]. Cercetări recente confirmă superioritatea indiscutabilă a conținutului flavonic al frunzelor de anghinară românești, comparativ cu alte varietăți existente [6, 7].

În ultimul timp, de o atenția deosebită s-a bucurat kaempferolul și derivații săi (cu formula IV), o flavonă extrasă din cinara, pentru proprietățile sale de a vindeca petele brune apărute pe pielea oamenilor în vârstă [19, 20].

Derivații de acid cafeil chinic și flavonele sunt importanți pentru activitatea terapeutică a anghinarei, de aceea materialul vegetal ca și extractele sunt standardizate prin conținutul lor în polifenoli și flavone.

Alături de acestea, în cinară sunt prezenți numeroși alți compuși interesanți. Enumerând numai acizii malic, lactic, citric și gliceric [2], se pot de asemenea menționa acidul ascorbic și dehidroascorbic [21], carotenoizi [22] și antociani [3]. Datorită conținutului ridicat în antociani și glicozide antocianozidice (cianidosoforozidglucozidă cafeilsoforozid glucozidă), există propuneri de utilizare a extractelor din flori ca indicatori acido bazici naturali [23].

Conținutul în terpene cu proprietăți aromatizante ale extractelor de anghinară, este important atât pentru industria farmaceutică cât și pentru cea alimentară. Numeroase sesquiterpene, principii amare cum sunt cianopicrina, grosheimina, cinaratuolul au fost izolate prin cromatografie de lichide de înaltă performanță din anghinară [24, 25] Noi lactone cu structură sesquiterpenică s-au izolat și caracterizat prin spectroscopie I.R., spectrometrie de masă și rezonanță magnetică nucleară de protoni și C^{13} [26].

Alături de compușii menționați, anghinara conține proteine, aminoacizi, peptide, polizaharide, inulină, mucilagii și pectine, alături de o interesantă matrice de oligoelemente, toate acestea semnificând multiple utilizări posibile în diferite industrii, așa cum se va arăta în numărul următor al revistei noastre.

Bibliografie

1.PĂUN, E., "Tratat de plante medicinale și aromatice cultivate", Ed. Academiei, București, 1986
2.BENIGNI, S., "Pianti Medicinali", 2, Inverno de la Befa, Milano, 1965
3.AUBERT, S., "Studi Carciofo" (Cong.Int.) 3rd, 1979, p. 5776, Bary, 1981
4.BAZNIZKI, J., J. Genet. Breed, **46**, nr. 1, 1992, p. 63
5.WINTER, M., Z. Lebensm.Unters.Forsch **184**, nr. 1, 1987, p. 11
6.HANOUDA, F.M., Int.J. Farmacogn, **31**, nr. 4, 1993, p. 289
7.HANOUDA, F.M. Plant Food Hym.Nutr., **44** nr. 2, 1993, p. 863
8.RUIZ, E., J.Liq.Chromat., **12**, nr. 4, 1994, p.447
9.FARRE, R., Ann. Bromatal, **35**, nr. 2, 1989, p. 183
10.MUELER, A., Naturwissenschaften, **75**, nr. 2, 1988, p. 155
11.ZAFIROPOPOULOS, T.F., J. Food. Sci., **52**, nr. 3, 1987, p. 817
12.HERRERO, LAT., Ann. Bromat., **39**, nr. 1, 1987, p. 133
13.SIMONOV, M., J. Food. Campos. Anal., **90**, nr. 4, 1988, p. 295
14.HORMAN, JAN., J. Agric. Food. Chem., **32**, nr. 3, p. 538
15.NICHIFORESCU, E., Ann. Pharm. Franc., **24**, 1966, p. 6
16.NICHIFORESCU, E., CUCUV., Pl. med. phytoth., **4**, 1970, p. 2
17.AZET, T., J. Choromat., **348**, nr. 2, 1985, p. 447
18.NEGOUMY, E., Fitoterapia, **58**, nr. 3, 1987, p. 178
19.MEYEBECK, A., P.C.T. Int. Appl Wo, 9006104 Inn, 1990, Fr. Appl 88/15770, 1988; CA 114 49587 h (1991)
20.CARIEL, L., Bv. Fr. 2578422 (Cl A 61 k 35/78) Sept. 1986
21.GAROFALLO, E., Studii Carciofo (Cong. Int.) 3rd, 1979, p. 89, Bary 1981
22.GRANADO, F., J. Agric. Food. Chem., **40**, nr. 2, 1992, p. 2135
23.DURUPTHY A., Bull. Uman Physiciens, **81**, nr. 694, 1987, p. 665
24.MC. LEOD, A., Phytochemistry, **21**, nr. 7, 1982, p. 1647
25.BERNHARDT, H., Pharm.Acta.Helv., **57**, nr. 7, 1982, p. 628
26.BARBETTI, P., Studii Carciofo (Cong. Int.) 3rd, 1979, p. 77, Bary 1981

ANICUȚA STOICA- GUZUN
DANIEL DINCULESCU

Instabilități hidrodinamice la interfața nitrobenzen - apă

C.Z.: 532. 5:547. 546

The paper presents a particular case of interface instability between a ketylpyridinium bromide aqueous solution and an iodine solution in nitrobenzene. An experimental assembly to measure the system oscillations. by making an inmiscible liquids cell and determining its electromotive force is proposed, as well as a physical model to explain the experimental results obtained.

Un număr mare de procese de separare cum ar fi: distilarea, absorbția și mai ales extracția pot fi însoțite și de turbulență interfacială provocată de efect Marangoni. Curenții de conversie, care apar și care se datorează gradienților de tensiune interfacială, duc la creșterea fluxurilor de transfer de masă intensificându-se astfel procesele de separare. Studiul cineticii transferului de masă însoțit de turbulență interfacială a dus la unele trăsături caracteristice:

- coeficienții de transfer de masă sunt mai mari decât cei obținuți în regim difuzional;
- coeficienții de transfer de masă depind nu numai de forța motoare exprimată ca diferență de concentrație, ci și de proprietățile interfeței, în special de gradienții de tensiune interfacială;
- viteza de transfer de masă a unui component din sistem poate fi substanțial crescută în condițiile în care turbulența interfacială este provocată de un compus tensioactiv.

În această lucrare este prezentat un studiu experimental al unui fenomen de instabilitate interfacială observat pentru prima dată de Dupeyrat și Nakache la studiul interfeței nitrobenzen-apă [1]. În literatură au mai fost investigate, între timp, și alte sisteme care prezintă același tip de instabilități interfaciale [2,3].

Sintetizând experiența acumulată, astfel de fenomene au fost identificate pentru sisteme de lichide nemiscibile în prezența unui agent superficial activ care poate fi de tip anionic sau cationic. În sistem mai sunt prezente și alte specii chimice, cu rol mai mult sau mai puțin cunoscut, cum ar fi: acid picric, 2-2'-bipiridină, iod, iodură de potasiu, acid salicilic, acid benzen-sulfonic. De remarcat este faptul că astfel de instabilități apar departe de concentrațiile de echilibru ale speciilor prezente în sistem și, chiar pentru acest domeniu, există valori critice ale concentrațiilor până la care fenomenele de turbulență interfacială au loc. Experiențele continuate de Nakache [4] au arătat că se pot distinge trei cazuri în ceea ce privește influența concentrației substanței tensioactive (emulgator) asupra fenomenului studiat: sub concentrația critică micelară oscilațiile în sistem sunt aproape periodice, aproape de concentrația critică micelară mișcarea devine intermitentă, iar peste această valoare a concentrației mișcarea încetează.

Tratările teoretice [5] ajung și ele să demonstreze existența unor valori critice ale parametrilor sistemului peste care se manifesă fenomenele de turbulență interfacială. Datorită complexității fenomenelor, care apar la interfață, previziunile teoretice nu pot fi întotdeauna verificate pentru sisteme practice, deoarece ele sunt obținute pentru cazuri simplificate [6,7].

În schimb, concluziile desprinse pot fi folosite de experimentatori pentru găsirea și a altor sisteme, care să manifeste turbulență interfacială.

Ing. ANICUȚA STOICA-GUZUN, ing. DANIEL DINCULESCU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

Investigarea experimentală a acestor fenomene rămâne în continuare o problemă deschisă, deoarece este necesar să se măsoare variații mici, eventual periodice în timp ale mărimilor investigate. Uneori variațiile acestor mărimi intră în domeniul de zgomot al aparatului de măsură. Sintetizând datele de literatură, până în prezent s-au făcut măsurători de tensiune interfacială, de potențial interfacial, de *p*H sau s-au filmat mișcările unor lentile de lichid depuse la interfață cu o cameră video, analizându-se apoi imaginile obținute. În general, fiecărei tehnici experimentale i s-au adus critici, deoarece ideal ar fi ca aparatul de măsură să nu interfereze cu fenomenul investigat. De exemplu, în tehnica de măsură a tensiunii interfaciale prin metoda Wilhelmy sunt implicate fenomene de adeziune pe plăcuța de platină, care se folosește cuplată cu balanța de torsiune. Toate acestea, la care se mai adaugă și extrema sensibilitate a fenomenelor de turbulență interfacială la fluctuații, fac ca măsurătorile experimentale să fie greu de condus. În plus, cercetătorul este pus în fața dilemei dacă în experiențele sale a ținut sau nu cont de toate influențele posibile.

Partea experimentală

Sistemul investigat constă dintr-o soluție apoasă de bromură de cetilpiridiniu și o soluție organică de iod în nitrobenzen.

Când o picătură din soluția apoasă este depusă cu grijă pe suprafața fazei organice se pot observa la interfață mișcări cvasiperiodice ale picăturii apoase însoțite uneori de apariția unei emulsii în jurul picăturii. Dacă pereții vasului de sticlă nu sunt parafinați, atunci se pot observa unde de amplitudine mică chiar pe pereții acestuia.

Pornind de la tehnicile experimentale folosite deja s-a propus realizarea unui montaj experimental, care să detecteze eventualele oscilații din sistem și care este prezentat în continuare cu rezervele exprimate deja anterior.

Montajul constă dintr-o celulă în formă de U cu un diametru interior de 12 mm, un pH-metru/ milivoltmetru cu impedanță mare de intrare și doi electrozi; unul de lucru și celălalt de referință. În termeni electrochimici s-a creat o pilă de concentrație între două lichide nemiscibile prezentată în figura 1.

Ca electrod de referință s-a folosit un electrod de calomel introdus într-o soluție saturată de clorură de litiu. Electrodul de lucru a fost un electrod de Ag/AgCl modificat pentru a putea fi folosit ca electrod de conductivitate sau electrod sumă [8]. Răspunsul potențiometric al unui astfel de electrod depinde linear de logaritmul sumei produselor dintre concentrație și mobilitatea corespunzătoare tuturor ionilor liberi din soluția în care este introdus. Din considerațiile teoretice, verificate experimental [8], rezultă posibilitatea folosirii sale pentru măsurarea unor concentrații mici ale speciilor ionice prezente în sistem, dacă se alege corespunzător joncțiunea lichidă. Ca fază organică s-a folosit o soluție de iod în nitrobenzen. Măsurătorile au fost făcute la temperatura camerei, electrozii fiind plasați cât mai aproape de interfață. S-a măsurat practic forța electromotoare a următorului lanț electrochimic:

$$\underset{\text{sat}}{Hg/Hg_2Cl_2/KCl}\ \underset{\text{sat}}{/\ LiCl}\ \underset{\text{apă}}{//}\ \underset{\text{I}}{I_2}\ \underset{\text{nitro-benzen}}{//}\ \underset{\text{II}}{C_{16}Br}\ \underset{\text{60mM}}{/\ LiCl}\ \underset{\text{1mM}}{/\ KCl/\ AgCl/Ag}\ \underset{\text{apă}}{}$$

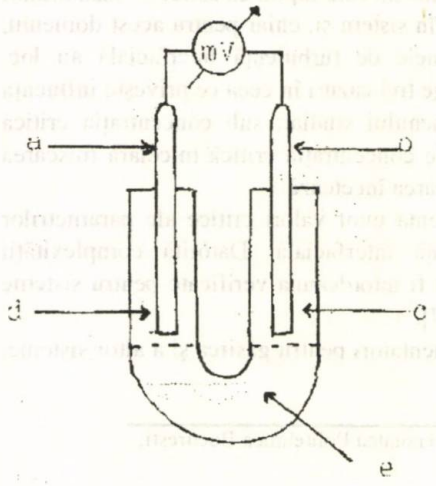


Fig. 1. Montaj experimental pentru măsurarea f.e.m a unei pile de lichide nemiscibile: *a*-electrod de calomel; *b*-electrod de Ag/AgCl modificat; *c*-soluție de cetilpiridiniu în apă; *d*-soluție saturată de LiCl în apă; *e*-soluție de iod în nitrobenzen

Cu $C_{16}Br$ s-a notat bromura de cetilpiridiniu. Considerând interfața I blocată transferului din cauza insolubilității iodului în apă și a clorurii de litiu în nitrobenzen, s-a considerat că f.e.m măsurată depinde aproape în totalitate de fenomenele de transfer prin interfața II.

Rezultate și discuții

În figurile 2,3 sunt prezentate înregistrări ale forței electromotoare a pilei formată pentru două concentrații diferite ale soluției organice.

Se observă existența unui domeniu de oscilații cvasiperiodice urmat de un domeniu de oscilații haotice. După un timp suficient de lung (peste o oră) oscilațiile încetează și tensiunea înregistrată este practic constant descrescătoare.

Modelul fizic propus este următorul:

Pasul I. Bromura de cetilpiridiniu din faza apoasă se acumulează la interfață. Simultan în faza organică și iodul poate migra la interfață.

Pasul II. Când concentrația de bromură de cetilpiridiniu atinge o valoare critică emulgatorul se transferă brusc în fază organică unde poate complexa iodul.

Pasul III La interfața sărăcită de emulgator începe din nou acumularea de bromură de cetilpiridiniu până când se atinge valoarea critică a concentrației la care are loc transferul.

Această succesiune se repetă până la atingerea unei situații de echilibru.

În sprijinul acestui mecanism se pot aduce și următoarele dovezi experimentale: spectrele UV-VIS ale unei soluții de iod în apă și ale unei soluții de iod în apă cu cetilpiridiniu arată posibilitatea complexării iodului de către emulgator.

În figura 4 a,b sunt prezentate înregistrările spectrale mai sus menționate.

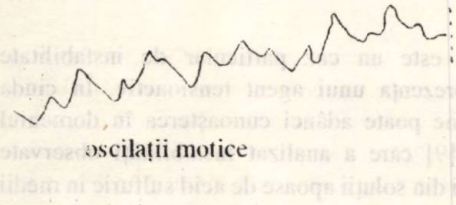


Fig. 2. Variații ale f.e.m în timp la interfața nitrobenzen-apă: I_2 în nitrobenzen - 10^{-3} M; $C_{16}Br$ în apă - 6.10^{-4} M

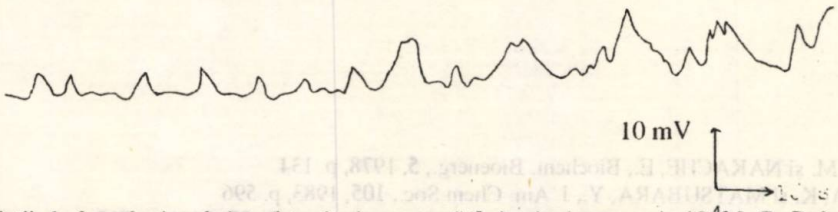


Fig. 3. Variații ale f.e.m în timp la interfața nitrobenzen-apă: I_2 în nitrobenzen - $4 . 10^{-4}$M; $C_{16}Br$ în apă - $6. 10^{-4}$ M

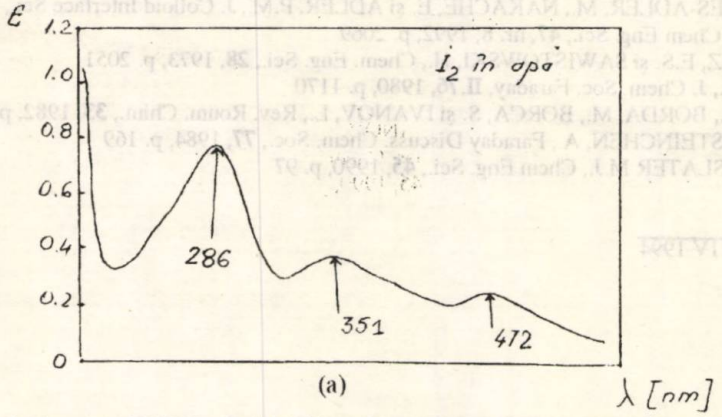
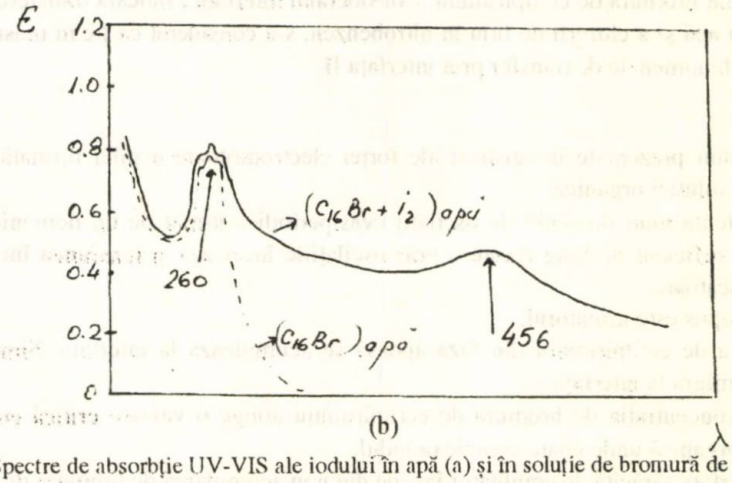


Fig. 4a,b Spectre de absorbție UV-VIS ale iodului în apă (a) și în soluție de bromură de cetilpiridiniu în apă în comparație cu spectrul emulgatorului în apă (b)



(b)

Fig. 4a,b Spectre de absorbție UV-VIS ale iodului în apă (a) și în soluție de bromură de cetilpiridiniu în apă în comparație cu spectrul emulgatorului în apă (b)

Se poate afirma că transferul de bromură de cetilpiridiniu prin interfață generează gradienți de tensiune interfacială. Cinetica interfacială este încă cuplată cu un fenomen de convecție-difuzie, care poate genera oscilații ale interfeței, frecvența acestora depinzând de concentrația emulgatorului și de proprietățile interfeței nitrobenzen-apă.

Concluzii

Sistemul experimental investigat în această lucrare este un caz particular de instabilitate interfacială, care poate apare la interfața lichid-lichid în prezența unui agent tensioactiv. În ciuda dificultăților experimentale investigarea unor astfel de sisteme poate adânci cunoașterea în domeniul extracției lichid-lichid. Un exemplu este oferit de Sanfeld [9] care a analizat instabilități observate experimental pentru sisteme de extracție a nichelului și cuprului din soluții apoase de acid sulfuric în medii organice folosind diverși extractanți.

În plus, s-a constatat efectul de intensificare a operației de extracție în prezența agenților tensioactivi [10], chiar dacă nu s-a lucrat în regim de instabilitate hidrodinamică.

Bibliografie

1. DUPEYRAT, M. și NAKACHE, E., Biochem. Bioenerg., **5**, 1978, p. 134
2. YOSHIKAWA, K. și MATSUBARA, Y., J. Am. Chem.Soc., **105**, 1983, p. 596
3. YOSHIKAWA, S., NAKATA, S. și OMOCHI, T., G. Collacico, Langmuir, **22**, 1986, p. 715
4. BEKKI, S, VIGNES-ADLER, M., NAKACHE, E. și ADLER, P.M., J. Colloid Interface Sci., **140**, 1990, p. 492
5. GOLOVIN, A.A, Chem Eng. Sci., **47**, nr. 8, 1992, p. 2069
6. PÉREZ DE ORTIZ, E.S. și SAWISTOWSKI, H., Chem. Eng. Sci., **28**, 1973, p. 2051
7. SORENSEN, T.S., J. Chem. Soc. Faraday, **II,76**, 1980, p. 1170
8. BONCIOCAT, N., BORDA, M., BORCA, S. și IVANOV, L., Rev. Roum. Chim., **33**, 1982, p. 367
9. SANFELD, A. și STEINCHEN, A., Faraday Discuss. Chem. Soc., **77**, 1984, p. 169
10. LIANG, T.B. și SLATER M.J., Chem Eng. Sci., **45**, 1990, p. 97

Intrat în redacție: 19 IV 1994

DANA ITUL
GHEORGHE MARCU

Complecşi de Co(II) cu liganzi heteropoliwolframici lacunari şi atomi adenzi amestecaţi.

Studiul domeniului *p*H optim de formare

C.Z.: 546. 732

The electrophoretic study of the system: $Co^{2+}/X^{n+}Mo_2W_9O_{39}^{(12-n)-}$ and $Co^{2+}/X_2^{n+}MoW_{16}O_{61}^{(20-2n)-}$ where $X^{n+} = P^{5+}$, Si^{4+}, showed that the complex Co(II) species formed, have - by their formation - the optimum pH range, around 4. This range is wider in case of ligands derivatives with lacunary Dawson structure than in case of those with Keggin lacunary structure

În continuarea studiilor anterioare [1,2] asupra formării în soluţie apoasă a combinaţiilor complexe de Co(II) cu liganzi heteropoliwolframici lacunari cu atomi adenzi amestecaţi de tipul $X^{n+}Mo_2W_9O_{39}^{(12-n)-}$ şi $X_2^{n+}MoW_{16}O_{61}^{(20-n)-}$ unde $X^{n+} = P^{5+}$, Si^{4+}, s-a trecut la stabilirea domeniului optim de formare. Dintre metodele descrise în literatura de specialitate, electroforeza pe hârtie s-a dovedit a fi deosebit de avantajoasă. Recent, ea a fost aplicată cu succes la studiul unor specii heteropoliwolframice [2-6,9].

Pe baza informaţiilor obţinute la investigarea stoichiometriei reacţiilor de formare, conform careia, în toate cazurile cercetate, se obţin heteropoliwolframaţi complecşi de tip CoL în raport molar de 1:1, s-au extins cercetările asupra domeniului de *p*H optim cu ajutorul metodei de electroforeză pe hârtie.

Adaptată de Consden, Gordon şi Martin [7] la studiul combinaţiilor complexe, această metodă se bazează pe determinarea sumei mobilităţilor electroforetice (μ) ale speciilor prezente în sistem, în funcţie de *p*H şi pe reprezentarea grafică a rezultatelor obţinute experimental. Se obţine astfel o curbă caracteristică, cu ajutorul căreia se poate determina domeniul *p*H optim de formare a speciilor complexe [5,6,9]. În cazul reacţiei generale de formare a speciilor heteropoliwolframice complexe investigate, suma mobilităţilor electroforetice (μ) este dată de relaţia:

$$\mu = \frac{\mu_{Co}\left[Co^{2+}\right] + \mu_{CoL}\,[CoL]}{\left[Co^{2+}\right] + [CoL]}$$

unde:

μ_{Co} - reprezintă mobilitatea electroforetică a ionilor de Co(II);
μ_{CoL} - mobilitatea speciilor complexe CoL;
$[Co^{2+}]$ şi [CoL] - concentraţiile speciilor Co^{2+}, respectiv CoL.

Pentru calcularea domeniului optim de formare în funcţie de *p*H, se consideră [6] că el este caracterizat de complexarea a minim 90% din ionii de Co(II) prezenţi în soluţie. În consecinţă, din suma mobilităţilor electroforetice μ_{CoL} la valoarea limită ($\mu_{90\%}$) dată de relaţia: $\mu 90\% = 0{,}1\ \mu_{Co} + 0{,}9\ \mu_{CoL}$ se scade suma (μ_{CoL} x 0,9) + (μ_{Co} x 0,1). Valoarea obţinută se înscrie pe curba electroforetică. Ducând din acest punct o paralelă la abscisă, se obţine un al doilea punct pe curba electroforetică. Trasând din aceste puncte paralele la ordonată, se vor delimita pe abscisă valorile *p*H ale domeniului de formare.

Ing. DANA ITUL şi prof. dr. GHEORGHE MARCU, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie Industrială

Partea experimentală

Experimental s-a lucrat cu o instalație de electroforeză pe hârtie de tipul celei descrise de Consden, Gordon și Martin [7], cu benzi de hârtie cromatografică de dimensiuni 2 x 38 cm, dispuse orizontal între două plăci de sticlă, cea inferioară fiind răcită cu un curent de apă. Determinările s-au efectuat în mediu de heteropolianion ligand nesaturat de concentrație 10^{-2} m, la valori de *p*H 1,0 - 6,5 reglat cu HCl 10^{-1}n, respectiv NaOH 10^{-1}n, forța ionică fiind menținută cu o soluție de $KClO_4$ 10^{-1}n. Electromigrările s-au realizat pe hârtie cromatografică Whatman nr. 1, la o diferență de potențial de 450 V și o intensitate de curent de 25 mA, timp de 30 min. Soluția, ce conține ionul Co(II), s-a aplicat la centrul benzii cromatografice îmbibată cu soluția ligandului respectiv, cu ajutorul unei micropipete. Migrarea speciilor ionice (*d*) în cm, s-a determinat pe baza culorii proprii, precum și prin developarea cu o soluție de $K_4[Fe(CN)_6]$. Valorile lor s-au corectat față de poziția glucozei considerată ca punct de start, depusă simultan pe hârtia cromatografică. Determinarea sumei mobilităților electrolitice (μ_d) s-a calculat cu ajutorul relației lui Kunkel-Tiselius [8].

$$\mu_d = d\frac{IK}{Vt} \quad cm^2v^{-1}s^{-1}$$

unde:

d este migrarea speciilor ionice (cm);
I - lungimea hârtiei cromatografice în cm;
V - diferența de potențial aplicată în volți;
t - timpul electromigrării în secunde;
K - factorul de porozitate al hârtiei.

Valoarea reală a sumei mobilităților electroforetice (μ) este dată de relația:

$$\mu = \mu_d \frac{1}{R_f}$$

în care R_f s-a determinat în fiecare caz în parte prin cromatografie ascendentă pe hârtie. Experimental, aceste R_f-uri sunt egale cu 0,98 pentru liganzi cu structură Keggin lacunară și 0,97 pentru cei cu structură Dawson lacunară. Extrapolând părțile extreme ale curbelor electroforetice în formă de "S" la ordonată, se determină grafic mobilitățile electroforetice μ_{Co} și μ_{CoL}.

Interpretarea rezultatelor

Studiul electroforetic al domeniului de formare în funcție de pH, în cazul heteropolianionilor complecși de forma: $[Co(PMo_2W_9O_{39})H_2O]^{5-}$ și $[Co(SiMo_2W_9O_{39})H_2O]^{6-}$

În prima parte a cercetărilor electroforetice s-a urmărit formarea complecșilor de Co(II) în funcție de *p*H, în soluții de liganzi heteropoliwolframici lacunari cu atomi adenzi amestecați și structură de tip Keggin. Valorile obținute experimental, referitoare la migrarea speciilor ionice, precum și suma mobilităților electroforetice în funcție de *p*H în cazul sistemelor $Co^{2+}/PMo_2W_9O_{39}^{7-}$ respectiv $Co^{2+}/SiMo_2W_9O_{39}^{-8}$ au permis reprezentarea grafică a curbelor de dependență a sumei mobilităților electroforetice în funcție de *p*H (fig. 1,2).

Alura acestor curbe în formă de "S" atestă existența unor combinații complexe unitare. Partea superioară a lor corespunde formării speciilor heteropoliwolframice de tipul:

$$[Co(PMo_2W_9O_{39})H_2O)]^{5-} \text{ și } [Co(SiMo_2W_9O_{39})H_2O]^{6-}$$

și ea se află situată în domeniul de *p*H corespunzător domeniului de formare și stabilitate a speciilor cercetate. Prin calcul și prelucrare a curbelor electroforetice s-au stabilit domeniile de *p*H optim corespunzătoare formării speciilor heteropoliwolframice investigate (tabelul 1).

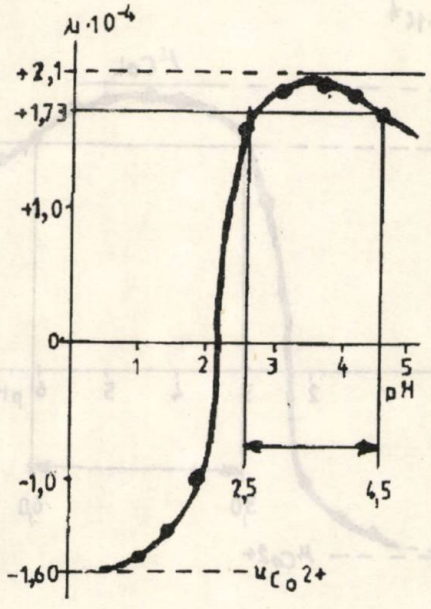


Fig.1. Variația sumei mobilităților electroforetice în funcție de *p*H, la sistemul Co^{2+} - $[PMo_2W_9O_{39}]^{7-}$

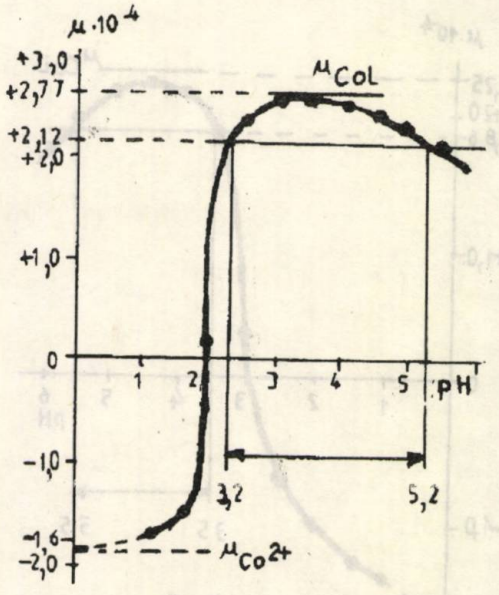


Fig. 2. Variația sumei mobilităților electroforetice în funcție de pH, la sistemul Co^{2+} - $[SiMo_2W_9O_{39}]^{8-}$

Tabelul 1

VALORILE MOBILITĂȚILOR ELECTROFORETICE ALE $\mu_{Co^{2+}}$, μ_{CoL} ȘI DOMENIILOR OPTIME DE FORMARE A SPECIILOR COMPLEXE STUDIATE, ÎN FUNCȚIE DE *p*H

Heteropolianionul	$\mu_{Co^{2+}} \times 10^{-4}$	$\mu_{CoL} \times 10^{-4}$	$\mu_{90\%} \times 10^{-4}$	Domeniul *p*H optim de formare
$[Co(PMo_2W_9O_{39})H_2O]^{5-}$	-1,60	+2,10	+1,64	2,5-4,5
$[Co(SiMo_2W_9O_{39})H_2O]^{6-}$	-1,60	+2,77	+2,12	2,2-5,2
$[Co(P_2MoW_{16}O_{61})H_2O]^{8-}$	-1,60	+2,25	+1,86	3,5-5,5
$[Co(Si_2MoW_{16}O_{61})H_2O]^{10-}$	-1,60	+2,89	+2,34	3,0-6,0

Studiul electroforetic al domeniului de formare în funcție de pH în cazul heteropolianionilor de tipul: $[Co(P_2MoW_{16}O_{61})H_2O]^{8-}$ și $[Co(Si_2MoW_{16}O_{61})H_2O]^{10-}$

Valorile experimentale referitoare la migrarea speciilor ionice, precum și suma mobilităților electroforetice în funcție de *p*H în cazul sistemelor Co^{2+} / $P_2MoW_{16}O_{61}^{8-}$ respectiv Co^{2+}/$Si_2MoW_{16}O_{61}^{10-}$ s-au reprezentat grafic, obținându-se curbele de dependență a sumei mobilităților electroforetice în funcție de *p*H (fig. 3,4).

Aceste curbe au permis calcularea domeniilor de *p*H optim de formare corespunzător speciilor complexe cercetate (tabelul 1). Totodată, alura acestor curbe în formă de "S", atestă existența unor combinații complexe unitare. Partea superioară a lor corespunde formării speciilor heteropoliwolframice de tipul: $[Co(P_2MoW_{16}O_{61})H_2O]^{8-}$ respectiv $[Co(Si_2MoW_{16}O_{61})H_2O]^{10-}$ și ea se află situată în domeniul de *p*H care corespunde celui de formare și stabilitate a speciilor heteropoliwolframice studiate.

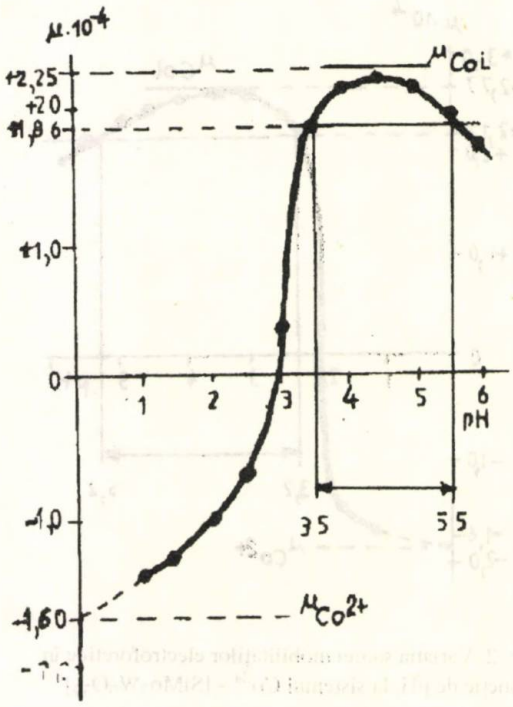


Fig. 3. Variația sumei mobilităților electroforetice în funcție de *p*H, la sistemul Co^{2+}-$[P_2MoW_{16}O_{61}]^{10-}$

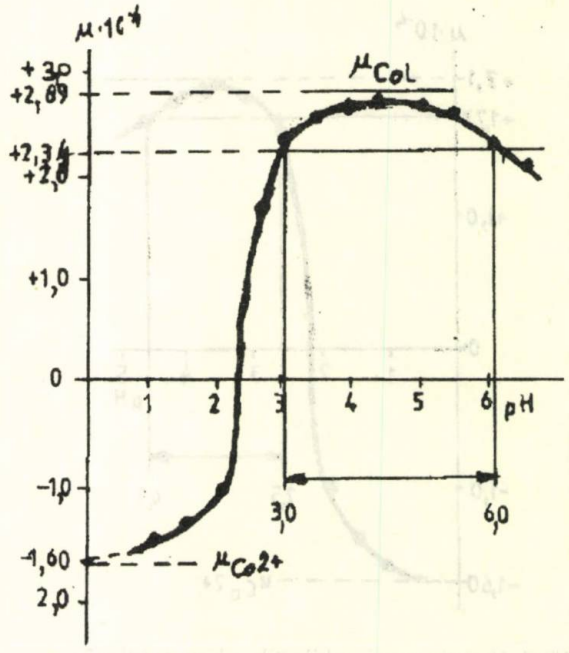


Fig. 4. Variația sumei mobilităților electroforetice în funcție de *p*H, la sistemul Co^{2+} -$[Si_2MoW_{16}O_{61}]^{12-}$

Concluzii

Din analiza rezultatelor obținute, se constată că speciile heteropoliwolframice complexe de Co(II), ce contin liganzi cu structură Dawson lacunară, au un domeniu *p*H optim de formare mai larg (3,5-5,5) respectiv (3,0-6,0) decât speciile ale căror liganzi au structură Keggin lacunară (2,4-4,5 respectiv 2,2-5,2), fiind mai ușor de obținut decât aceștia din urmă. De asemenea, speciile cu heteroatom primar siliciu, au domeniul *p*H optim de formare mai larg, decât speciile cu heteroatom primar fosfor. Alura curbelor electroforetice atestă existența în soluție a unor combinații complexe unitare.

Bibliografie

1. ITUL, D și MARCU, G., Teză de doctorat, 1994, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca
2. BOTAR, A., ITUL, D. și MARCU,G., Studia Univ.. Chem., **33**, nr. 1, 1988, p. 42
3. PĂTRUȚ, A. și BOTAR, A., Studia Univ. Chemia, **35**, mr. 1, 1990, p. 59
4. MARCU, G., MIRONOV, V și BOTAR, A., Rev. Chim. (București), **41**, nr. 5-6, 1990, p. 234
5. MARCU, G. și MIRONOV, V., Anal. Univ. București, Chim., 1(ser. nouă), 1992, p. 21
6. PĂTRUȚ, A., Teză de doctorat, Institutul de Chimie Cluj-Napoca, 1986
7. CONSDEN, R., GORDON, A.H. și MARTIN, A.P., Biochem. J., **40** 1964, p. 33
8. KUNKEL, G.H. și TISELIUS, A., J. Gen. Phisiol., **35**, 1959, p. 39

Intrat în redacție: 21 II 1994

VIOREL SASCA
MIRCEA ŞTEFĂNESCU
GEORGE SAVII

Studiu cinetic asupra reducerii cu hidrogen a CuO şi $CuCr_2O_4$ din sisteme oxidice de tipul $Cr_2O_3 \cdot CuO$

II. Reducerea cromitului de cupru (II)

C.Z.: 546. 561:531. 3

The $CuCr_2O_4$ reduction with hydrogen was studied in a large range of Cr_2O_3:CuO molar ratios. The first stage of the reduction process was Cu^{2+} Cu^{+}, forming the crystallized $Cu_2Cr_2O_4$. Cr_2O_3 resulted by $CuCr_2O_4$ reduction was amorphous in absence of the crystalline Cr_2O_3. Kinetic parameters were calculated by mechanism - based assumed equations. The apparent rate constants are appoximately ten times smaller than in case of CuO reduction and the apparent activation energies are twice bigger in the same situation (32 kcal/mol for the Cr_2O_3:CuO = 50:50 oxidic system).

Catalizatorii oxidici conţin adeseori oxizi micşti alături de oxizi simpli. În cursul reacţiilor catalitice sau în urma unui tratament preliminar, în funcţie de temperatură şi mediul de reacţie, vor fi reduşi un' ' sau mai mulţi din oxizii componenţi ai catalizatorului.

Studii laborioase de reducere cu hidrogen, oxid de carbon etc. au fost efectuate asupra unor sisteme oxidice cu proprietăţi catalitice ca: NiO-Cr_2O_3 [1], CuO-ZnO şi CuO-Al_2O_3 [2], CuO-Fe_2O_3 [3], CuO-Cr_2O_3 [4,5] etc. Reducerea cu hidrogen a fazei de CuO din sistemul CuO-$CuCr_2O_4$ într-un domeniu larg de compoziţii este investigată în [6].

Reducerea oxidului mixt $CuCr_2O_4$ cunoscut sub denumirea de cromit de cupru(II), în prezenţa fazelor de CuO sau Cr_2O_3 a fost abordată doar tangenţial în literatură [5]. Investigarea comportării la reducerea cu hidrogen a $CuCr_2O_4$ când se află împreună cu CuO sau Cr_2O_3, ca în mulţi catalizatori de hidrogenare-dehidrogenare, oxidare, cracare, prezintă un interes major pentru sinteza şi exploatarea catalizatorilor de acest tip.

Partea experimentală

Au fost sintetizate combinaţiile oxidice prezentate în tabelul 1 prin descompunerea termică a combinaţiilor complexe ale Cu(III) - Cu(II) cu ligand dianionul glioxilat [7,8]. Compuşii oxidici rezultaţi au fost calcinaţi la 750°C timp de 4h pentru formarea fazei de $CuCr_2O_4$.

Metoda de reducere cu hidrogen şi aparatura utilizată au fost cele prezentate în lucrările [6,9], în domeniul de temperatură de 760-831 K. În cazul prezenţei fazei de CuO s-a efectuat prima dată reducerea completă a acestei faze la Cu (la temperatura de 473K), după care instalaţia s-a spălat cu N_2, apoi s-a reglat presiunea la circa 50 mmHg presiune absolută, s-a reglat temperatura în reactor la valoarea programată şi s-a introdus hidrogen.

Ing. VIOREL SASCA, Academia Română-Filiala Timişoara. Dr. chim. MIRCEA ŞTEFĂNESCU, Universitatea Tehnică Timişoara, Facultatea de Chimie Industrială. Ing. GEORGE SAVII, Universitatea Tehnică - Timişoara, Facultatea de Mecanică

Tabelul 1

CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE SISTEMELOR OXIDICE Cr_2O_3 . CuO

Nr. sistem	Compoziție teoretică, Cr_2O_3:CuO, %mol	Compoziție fazală	Suprafața specifică, m^2/g	Granule cu diametrul 0-32μ,%	Densitatea aparentă g/cm^3
1	20,0:80,0	$CuCr_2O_4$, CuO	1,00	45	1,40
2	35,0:65,0	$CuCr_2O_4$, CuO	2,00	90	1,30
3	50,0:50,0	$CuCr_2O4$	4,00	95	1,34
4	65,0:35,0	$CuCr_2O_4$, Cr_2O_3	4,00	60	1,20
5	80,0:20,0	$CuCr_2O_4$, Cr_2O_3	4,00	60	1,21

Rezultate și discuții

Prin prelucrarea datelor experimentale obținute la reducerea cu hidrogen a oxidului mixt ($CuCr_2O_4$) din sistemele oxidice prezentate în tabelul 1 se obțin familii de curbe $\alpha = f(t)$ asemănătoare între ele, de tipul celor prezentate în figura 1.

Pe baza datelor din literatură [8] și a analizei difractometrice a probelor inițiale, parțial reduse (după porțiunile *A+B*) și la sfârșitul reducerii, prezentate în figura 2, se pot conchide următoarele:

- porțiunile A și B corespund unui proces de reducere descris de ecuația:

$$2CuCr_2O_4 + H_2 \rightarrow Cu_2Cr_2O_4 + Cr_2O_3 + H_2O, \quad (1)$$

care se desfășoară la suprafața granulelor și pe direcțiile suprafețelor de contact între cristalite, ceea ce explică diferența de pantă între porțiunile *A* și *B*;

- porțiunea *C* corespunde desfășurării în paralel a reacției:

$$Cu_2Cr_2O_4 + H_2 \rightarrow 2Cu + Cr_2O_3 + H_2O, \quad (2)$$

cu reducerea restului de cromit de cupru (II) conform ecuației (1);

- în difractogramele probelor de la sfârșitul reducerii mai apare faza $Cu_2Cr_2O_4$, deoarece procesul de reducere a fost dus până la un grad de transformare (α) cuprins între 0,8-0,95, în funcție de temperatura de lucru;

- se remarcă că în probele, care inițial nu conțin faza de Cr_2O_3, la sfârșitul reducerii nu apare faza cristalină a Cr_2O_3 acesta rămânând în stare amorfă.

Studiul cinetic al curbelor $\alpha = f(t)$ s-a făcut pe porțiunea *C* cu ecuațiile cinetice din tabelul 2.

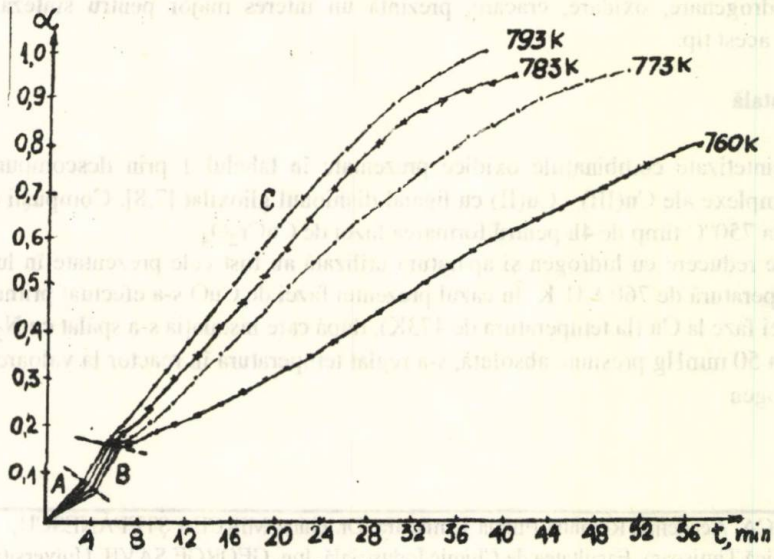


Fig. 1. Curbele reducerii sistemului oxidic de compoziție Cr_2O_3:CuO = 50:50,% mol

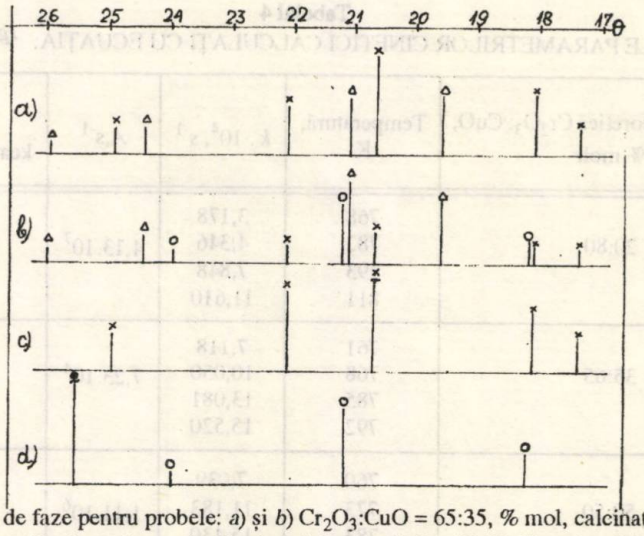


Fig. 2. Diagrama de faze pentru probele: *a*) și *b*) Cr_2O_3:CuO = 65:35, % mol, calcinate la 800°C, 4 h și reduse cu hidrogen (după porțiunea *A+B*); *c*) și *d*) Cr_2O_3:CuO = 50:50, % mol, calcinate la 800°C, 4h, și la sfârșitul reducerii; x: $CuCr_2O_4$, Δ: Cr_2O_3, ○: $Cu_2Cr_2O_4$, ●:Cu

Tabelul 2

ECUAȚIILE CINETICE UTILIZATE ȘI MECANISMUL DE BAZĂ

Nr. ecuație	Ecuația cinetică	Mecanismul de bază
1	$\alpha = k \cdot t$	-deplasarea interfeței de reacție
2	$lg\frac{\alpha}{1-\alpha} = k \cdot t$ Prout-Tompkins	- formarea în lanț a germenilor atât la suprafață cât și în volumul solidului
3	$1-(1-\alpha)^{1/3} = k\,t$ Roghinski-Schulz	-formarea germenilor pe suprafață cu formarea unei pelicule extinse a cărei grosime crește în timp

Tabelul 3

VALORILE PARAMETRILOR CINETICI CALCULAȚI CU ECUAȚIA: $\alpha = k \cdot t$

Nr. sistem	Compoziție teoretică Cr_2O_3: CuO, % moli	Temperatură, K	$k \cdot 10^4$, s^{-1}	A,s^{-1}	E_a kcal . mol^{-1}	r	s
1	20:80	768 782 793 811	1,105 1,378 2,333 3,584	$1{,}36.10^6$	35,5	0,984	2,314
2	35:65	761 768 785 792	2,354 3,195 4,205 4,830	$7{,}82.10^3$	25,9	0,981	1,837
3	50:50	760 773 783 793	2,232 3,693 4,865 5,261	$3{,}05.10^5$	31,9	0,966	2,882
4	65:35	763 770 787 797	1,025 1,587 2,292 2,829	$5{,}25.10^5$	33,8	0,957	2,752
5	80:20	762 782 791 801	1,279 2,305 2,534 3,208	$1{,}55.10^4$	28,2	0,990	1,409

Tabelul 4

VALORILE PARAMETRILOR CINETICI CALCULAȚI CU ECUAȚIA: $lg\frac{\alpha}{1-\alpha} = k \cdot t$

Nr. sistem	Compoziție teoretică Cr_2O_3: CuO, % moli	Temperatură, K	$k \cdot 10^4$, s^{-1}	A, s^{-1}	E_a kcal . mol^{-1}	r	s
1	20:80	768 782 793 811	3,178 4,346 7,848 11,610	$4,13.10^7$	39,1	0,985	2,468
2	35:65	761 768 785 792	7,118 10,050 13,081 15,520	$7,23.10^4$	27,5	0,975	2,232
3	50:50	760 773 783 793	7,039 11,183 15,430 16,532	$1,11.10^6$	31,7	0,964	3,103
4	65:35	763 770 787 797	3.103 4,853 7,490 8,788	$4,60.10^6$	35,4	0,973	3,000
5	80:20	762 782 791 801	3,868 6,797 7,929 11,161	$6,18.10^5$	33,1	0,994	1,332

Tabelul 5

VALORILE PARAMETRILOR CINETICI CALCULAȚI CU ECUAȚIA: $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k \cdot t$

Nr. sistem	Compoziție teoretică Cr_2O_3: CuO, % moli	Temperatură, K	$k \cdot 10^4$, s^{-1}	A, s^{-1}	E_a kcal . mol^{-1}	r	s
1	20:80	768 782 793 811	0,537 0,755 1,389 2,058	$1,76.10^7$	40,5	0,985	2,547
2	35:65	761 768 785 792	1,225 1,745 2,270 2,722	$1,75.10^4$	28,0	0,974	2,306
3	50:50	760 773 783 793	1,219 2,054 2,683 2,873	$1,64.10^5$	31,9	0,964	3,113
4	65:35	763 770 787 797	0,534 0,846 1,318 1,553	$2,00.10^6$	36,3	0,972	3,095
5	80:20	762 782 791 801	0,674 1,174 1,387 2,064	$2,81.10^5$	33,6	0,993	1,413

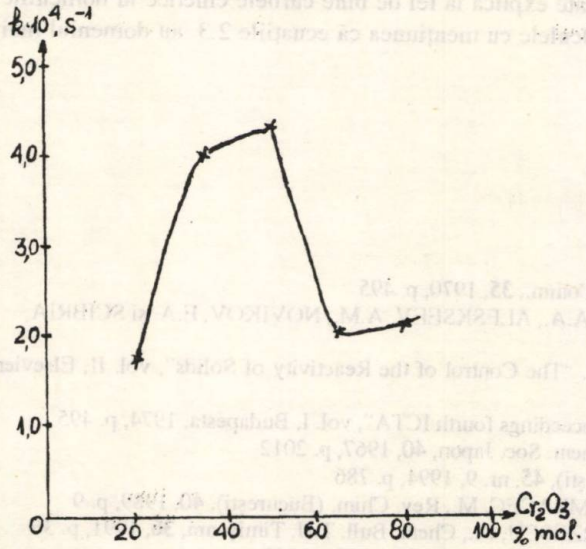


Fig. 3. Variația constantelor de viteză cu concentrația Cr_2O_3, la temperatura de 780 K

Porțiunea C are o formă aproximativ sigmoidă, ecuația cinetică 1 a fost aplicată pe domeniul $0,2 < \alpha < 0,6$, iar ecuațiile (2) și (3) pe domeniul $0,2 < \alpha < 0,8$.

Valorile parametrilor cinetici pentru toate sistemele investigate calculate cu cele trei ecuații cinetice se dau în tabelele 3-5.

Pe baza datelor din tabelul 3 s-au calculat valorile constantelor de viteză pentru temperatura de 780 K, care sunt reprezentate în funcție de compoziție în figura 3. Valorile sensibil mai mari pentru compozițiile Cr_2O_3:CuO = 35:65 și 50:50, % moli se explică prin suprafața mai mare disponibilă accesului hidrogenului. În cazul celorlalte compoziții fie Cu^o fie Cr_2O_3 limitează accesul hidrogenului la suprafața granulelor de $CuCr_2O_4$.

Analiza cinetică a curbelor prin cele trei ecuații cinetice nu indică un mecanism preponderent prin care se desfășoară reacția de reducere.

Valoarea cea mai mică a energiei de activare pentru sistemul Cr_2O_3:CuO = 35:65 % mol este explicată prin prezența fazei de cupru cristalizat într-o cantitate care nu diminuează semnificativ accesul hidrogenului la suprafața granulelor de cromit de cupru (II), dar favorizează procesul de reducere a Cu^+ la Cu^o.

În cazul compoziției stoichiometrice Cr_2O_3: CuO = 50:50, % mol se obțin valori foarte apropiate ale energiei de activare prin toate cele trei ecuații cinetice. În acest caz alura curbelor pe porțiunea C este cea mai apropiată de forma sigmoidă și prezintă un domeniu de cvasilinearitate între $\alpha = 0,2 - 0,8$.

Valorile energiilor de activare pentru sistemele 3,4 și 5 sunt apropiate între ele, ceea ce arată că faza de Cr_2O_3 influențează mai puțin desfășurarea procesului de reducere decât faza de cupru aflată în aceeași concentrație molară.

Analiza prin regresie lineară a perechilor de valori lg A, E_a calculate cu ecuațiile 1, 2 și 3 furnizează relații de forma:

$$\lg A = 0,246\ E_a - 2,562, \quad r = 0,989$$
$$\lg A = 0,233\ E_a - 1,571, \quad r = 0,978$$
$$\lg A = 0,242\ E_a - 2,544, \quad r = 0,998$$

Relațiile reprezintă ecuațiile unor drepte, ceea ce arată existența unui efect de compensare (*E.C.*). Existența efectului de compensare se datorează asemănării între sistemele oxidice supuse reducerii cu hidrogen [6].

Concluzii

Constantele de viteză calculate prin intermediul aceleiași ecuații cinetice ($\alpha = k \cdot t$) pentru reducerea $CuCr_2O_4$ sunt cu un ordin de mărime mai mici decât la reducerea fazei de CuO [6], iar energiile aparente de activare sunt duble ca valoare.

Se remarcă comportarea mai deosebită a sistemului Cr_2O_3:CuO = 35:65 la care parametrii cinetici, atât la reducerea fazei de CuO [6], cât și la reducerea $CuCr_2O_4$ au valori sensibil diferite de ale celorlalte sisteme, astfel constantele de viteză sunt mai mari, iar energiile de activare mai mici.

Energia de activare aparentă pentru reacția de reducere a $CuCr_2O_4$ se poate considera ca fiind de circa 32 kcal/mol, cea corespunzătoare compoziției stoichiometrice a sistemului, Cr_2O_3:CuO = 50:50.

Valorile energiilor aparente de activare sunt apropiate pentru sistemele care conțin numai cromit de cupru (II) și Cr_2O_3 (32-35 kcal/mol). Cea mai mare energie de activare s-a obținut pentru sistemul Cr_2O_3:CuO = 20:80 unde alături de cromit în faza a doua de reducere a fost prezentă faza de Cu^o în raportul Cu:$CuCr_2O_4$ = 3.

Mecanismul reducerii $CuCr_2O_4$ cuprinde o etapă de reducere a Cu^{2+} cu formare de $Cu_2Cr_2O_4$ în stare cristalină. Cr_2O_3 separat din cromit în urma reducerii rămâne sub formă amorfă dacă în sistem nu se

află Cr_2O_3 cristalin. Cele trei ecuații cinetice utilizate explică la fel de bine curbele cinetice în domeniile de grade de transformare pentru care s-au făcut calculele cu mențiunea că ecuațiile 2.3. au domeniul mai larg de aplicare ($\alpha = 0,2 - 0,8$).

Bibliografie

1. CABICAR, J. și POSPISIL, M., Coll. Czech. Chem. Comm., **35**, 1970, p. 495
2. NAUMOV, IU.B., PAVLOV, IU.B., VASILIEVICI, A.A., ALESKSEEV, A.M., NOVIKOV, E.A. și SCIBRIA, G.G., Kinetika i Kataliz, **27**, 1986, p. 818
3. BOLDYREV, V.V., BULENS, M. și DELMON, B., "The Control of the Reactivity of Solids", vol. II, Elsevier Scientific Publising Company, Amsterdam, 1979, p. 59
4. POSPISIL, M., CABICAR, J., "Thermal Analysis Proceedings fourth ICTA", vol. I, Budapesta, 1974, p. 495
5. IIMURA, A., INONE, Y. și YOSUMORI, I., Bull. Chem. Soc. Japon, **40**, 1967, p. 2012
6. ȘTEFĂNESCU, M., SASCA, V., Rev. Chim.(București), **45**, nr. 9, 1994, p. 786
7. STEFĂNESCU, M., SASCA, V., BIRZESCU, M. și MRACEC, M., Rev. Chim. (București), **40**, 1989, p. 9
8. ȘTEFĂNESCU, M., SASCA, V., CRIȘAN, D. și BIRZESCU, M., Chem. Bull. T.U. Timișoara, **36**, 1991, p. 36
9. ȘTEFĂNESCU M., SASCA, V. și SAVII, G., Rev. Chim. (București), **39**, 1988, p. 640
10. DELMON, B., Bull. Soc. Chim., France, **76**, 1961, p. 590

Intrat în redacție: 4 II 1994

S.C. BIOTEHNOS S.A. organizează a 3-a ediţie a Simpozionului Internaţional

"BIOTEHNOLOGIILE AZI ŞI MÂINE"

Bucureşti, 19 - 20 octombrie 1995

Lucrările abordând subiecte de mare actualitate în lumea ştiinţifică românească şi internaţională se vor desfăşura pe trei secţiuni:

A. Fundamentele biotehnologiilor
B. Aplicaţii ale biotehnologiilor
C. Infra şi suprastructura biotehnologiilor

Vor fi organizate mese rotunde

Termen de confirmare a participării: 15 aprilie 1995
Termen de depunere a rezumatelor: 30 aprilie 1995
Informaţii la telefon: 210 20 15, fax: 210 97 05, dna. *Gestiana Munteanu* şi dna. *Ioana Spirescu*

VIOREL BRÂNZOI
GABRIELA CIURA
FLORINA IFTIME
MARIA NICOLA

Influența anionilor ClO_3^- și BrO_3^- asupra comportării la polarizare a plumbului în soluții concentrate de H_2SO_4 pe domenii restrânse de potențial

C.Z.: 541. 135. 2:546. 81

The influence of the little ammounts of KCl_3 and $NaBrO_3$ on the behaviour of lead electrode, at the polarization in concentrated H_2SO_4 solutions have been studied for limited region of potential, using the potentiodynamic technique. The reference electrode was $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$. Analysing the potentiodynamic curves and the results of the coulometric measurements, we discovered that the main effect of the additives is an accentuated passivation of the electrode procceses, on the studied region of potential. Taking in to consideration the ratio of the additives ammounts and of the active mass/unit of the lead - acid batteries surface, the conclusion is that the additives don't decrease the capacity of the active mass, but they can hinder the formation of the insulating films between the active mass and the grill.

Comportarea la polarizare a plumbului în soluții de acid sulfuric cu diferite adaosuri de $KClO_3$ și $NaBrO_3$ a fost studiată în legătură cu utilizarea plumbului și a soluțiilor de acid sulfuric cu diferite adaosuri la bateriile acide cu plumb.

Baleierea potențialului electrodului de lucru pe intervale restrânse de potențial a avut drept scop simularea proceselor care au loc la placa pozitivă și negativă a acumulatorului Pb/H_2SO_4 în timpul ciclurilor de funcționare.

Particularitățile curbelor de polarizare înregistrate (respectiv alura curbelor, peak-urile care se obțin, înălțimea lor și domeniul de potențial în care apar), precum și valorile parametrilor cinetici determinați din aceste curbe, au permis să se tragă unele concluzii privind caracteristicile electrochimice ale sistemului Pb/H_2SO_4 + aditivi și au furnizat informații suplimentare, care reprezintă o contribuție la încercarea de elucidare a proceselor ce au loc la interfața Pb/H_2SO_4.

Partea experimentală

Determinările au fost efectuate folosind metoda potențiodinamică. Variația lineară a potențialului s-a făcut cu viteze cuprinse între 10 mV/s ÷ 25 mV/s (10 mV/s). Electrodul de lucru era confecționat dintr-un cilindru de plumb pur și avea o suprafață de 50 mm^2 expusă acțiunii electrolitului. Contraelectrodul folosit a fost o sită de platină, iar ca electrod de referință s-a folosit electrodul $Hg/Hg_2SO_4/SO_4^{2-}$. Potențialul electrodului de lucru a fost baleiat pe domenii restrânse de potențial și anume: -1200 mV ÷ - 800 mV și + 750 mV ÷ + 1750 mV, cu ajutorul unui potențiostat-galvanostat model 173 (Princeton Applied Research) prevăzut cu un coulometru digital model 179. Celula de lucru și metoda experimentală au fost descrise într-o serie de lucrări anterioare [1-6].

Dr. ing. VIOREL BRÂNZOI, ing. GABRIELA CIURA și dr. ing. MARIA NICOLA, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială, ing. FLORINA IFTIME, Academia Română. Institutul de Chimie Fizică

Rezulate şi discuţii

Ciclarea succesivă a potenţialului electrodului de plumb pe domeniul de potenţial menţionat, în soluţia de acid sulfuric duce după aproximativ 40 de cicluri la obţinerea unui microelectrod poros, cu o capacitate suficient de mare (grosimea stratului activ de la suprafaţa electrodului) şi proprietăţi reproductibile.

Obţinerea acestui microelectrod poros cu proprietăţi reproductibile are o deosebită importanţă pentru studiul acţiunii diferiţilor aditivi asupra performanţelor bateriilor acide cu plumb, deoarece odată obţinut, micrelectrodul simulează foarte bine, pe domeniile de potenţial menţionate, în timpul ciclării, procesele care au loc la placa pozitivă şi negativă a acumulatorului Pb/H_2SO_4. De aceea, înaintea fiecărei determinări electrodul de plumb era ciclat în intervalul de potenţial dorit şi numai după ciclul al 40-lea se trasau curbele de polarizare.

În soluţia de acid sulfuric fără aditivi baleierea potenţialului electrodului de plumb (fig. 1 a) pe domeniul - 1200 mV - 800 mV duce, aşa după cum s-a arătat într-o serie de lucrări anterioare [1-6], la obţinerea unor maxime de curent şi anume: un maxim de curent de oxidare, la baleierea anodică crescătoare, ce corespunde dizolvării plumbului şi formării peliculei pasivante de $PbSO_4$. Acest proces simulează foarte bine descărcarea plăcii negative din bateria acidă cu plumb conform ecuaţiei globale:

$$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^- \xrightarrow{H_2SO_4} PbSO_4 + 2H^+ + 2e^-$$

În baleierea inversă a potenţialului, se obţine un maxim de curent de reducere, care reprezintă de fapt electroreducerea $PbSO_4$ la Pb metalic. Procesul convenţional de reducere are loc, aşa după cum au arătat Popova şi Kabanov [7], printr-o dizolvare chimică a $PbSO_4$ la ioni Pb^{2+} urmată de electroreducerea ionilor Pb^{2+} la Pb metalic conform următoarelor ecuaţii:

$$PbSO_4 + H^+ \rightarrow HSO_4^- + Pb^{2+} \text{ (dizolvarea chimică în mediu acid)}$$
$$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb \text{ (electroreducere)}$$

Diferenţa de potenţial ΔE_p dintre peak-ul anodic şi cel catodic este de 60 mV, punând în evidenţă un transfer de doi electroni, în concordanţă cu reacţia de electroreducere menţionată. De asemenea s-a constatat că înălţimea peak-urilor catodice este mult mai mică decât a celor anodice şi că pe ramura catodică apare un curent limită. Aceasta se datorează unui control difuz al procesului de reducere prin membrana semipermeabilă de $PbSO_4$. S-a observat de asemenea că, la baleierea catodică inversă se menţine un curent catodic apreciabil, ceea ce arată că la -1170 mV reducerea peliculei de sulfat de plumb nu este terminată.

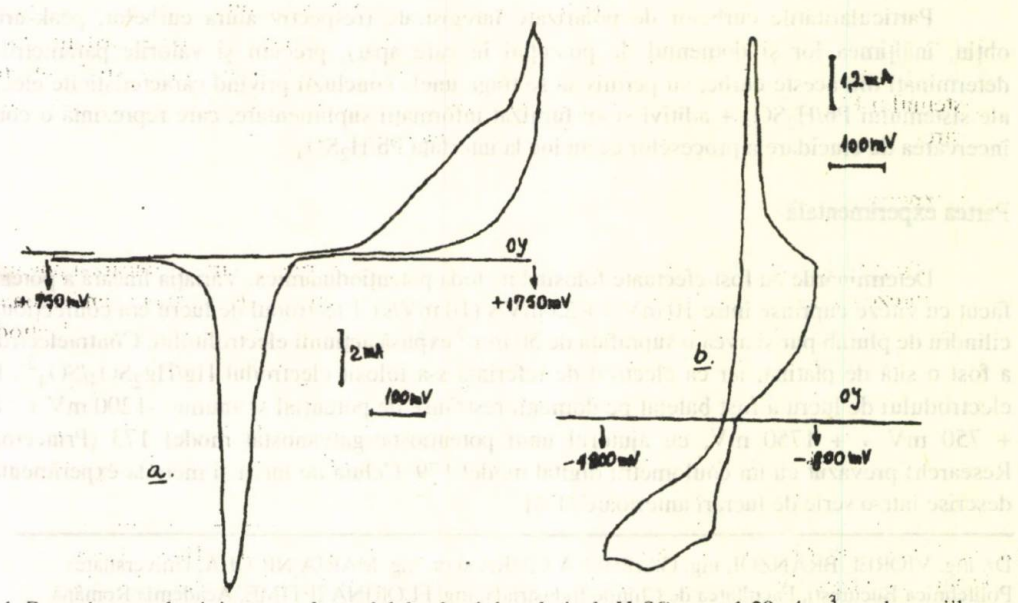


Fig. 1. Potenţiogramele obţinute pe electrodul de plumb în soluţie de H_2SO_4; $\rho = 1{,}28$ g/cm^3, pe domeniile: a) + 750 ÷ + 1750 mV; b) -1200 ÷ -800 mV

În continuare s-a studiat comportarea la polarizare a plumbului în soluție de H_2SO_4 cu $\rho = 1,28$ g/cm^3, fără aditivi pe intervalul de potențial cuprins între + 750 mV÷ + 1750 mV. Din analiza potențiogramelor (fig. 1b) obținute s-a constatat că baleierea potențialului electrodului de plumb pe acest domeniu duce la apariția unor maxime de curent și anume: la baleierea anodică crescătoare a potențialului se obține un maxim anodic de curent mai mic, de fapt se obține un umăr în domeniul de potențial de +820 mV ÷ + 940 mV, care reprezintă formarea oxizilor și sulfaților bazici de plumb, urmat de un maxim mai mare care reprezintă formarea dioxidului de plumb (formele α și β), după care are loc degajarea oxigenului și curentul crește brusc. La baleierea inversă a potențialului apare un maxim ce corespunde reducerii PbO_2 la $PbSO_4$, respectiv a Pb^{4+} la Pb^{2+}. Alura celor două maxime diferă foarte mult, în timp ce maximul catodic de reducere a PbO_2 la $PbSO_4$ este foarte ascuțit, punând în evidență faptul că procesul catodic se află sub control cinetic, maximul anodic de oxidare a peliculei de sulfat de plumb și a oxizilor nestoichiometrici și sulfaților bazici de plumb la dioxid de plumb, nu este prea înalt și se întinde pe un domeniu de potențial relativ larg, punând în evidență faptul că procesul anodic de formare a PbO_2 se află sub control difuziv.

Ținând seama de rezultatele experimentale și de datele existente în literatură [8-13] se poate trage concluzia că, în cursul polarizării anodice a unui electrod de plumb, într-o soluție de acid sulfuric, în funcție de compoziția chimică și structura cristalină a stratului format, pot fi puse în evidență trei domenii de potențial (în raport cu electrodul de referință $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$1M) și anume:

a) Domeniul de potențial de la -0,97V la -0,4V (regiunea $PbSO_4$); în acest domeniu stratul anodic constă din cristale de $PbSO_4$ care formează o membrană permeabilă numai pentru ionii H^+, HO^- și molecule de apă [14-16];

b) Domeniul de potențial de la-0,4V la +0,95V (regiunea oxidului de plumb) în acest domeniu stratul anodic are următoarea structură:

Pb/strat de PbO - tetragonal/membrană de $PbSO_4$/soluție de H_2SO_4 [11,13];

c) Domeniul de potențial de la + 0,950V în sus (regiunea dioxidului de plumb); în acest domeniu stratul anodic este format din α-PbO_2, β-PbO_2 și tet-PbO [13].

În această lucrare interesează în mod deosebit domeniul (c) și anume obținerea dioxidului de plumb formele α și β. Conform celor prezentate într-o serie de lucrări anterioare [1-6] și datelor din literatură [8-16], într-o primă etapă are loc oxidarea tet-PbO la PbO_n prin reacții în fază solidă, fără modificarea structurii sale cristaline (unde PbO este un compus nestoichiometric cu $1<n<2$).

Aceasta are loc conform reacției electrochimice:

$$K\mathrm{PbO} + m/2\mathrm{H_2O} = K\mathrm{PbO}_n + m\mathrm{H^+} + \mathrm{me^-}$$

unde:

$$n = \frac{K + m/2}{K}; \qquad 1< n <2$$

care decurge la interfața PbO/soluție. Deoarece PbO_n este un semiconductor, oxidarea ionilor Pb^{2+} în rețeaua sa cristalină decurge probabil printr-un mecanism la care iau parte stări de suprafață și acceptori mobili.

Mecanismul proceselor elementare la oxidarea PbO_n trebuie să se bazeze pe schema benzilor de energie [11]. Pentru oxidarea unui ion Pb^{2+} din rețeaua cristalină, la un ion Pb^{4+} este necesar ca 2 electroni să salte peste banda interzisă (1,90 eV). Pavlov și colaboratorii [8-13] consideră că acest lucru se poate realiza prin acțiunea stărilor de suprafață formate la interfața oxid/soluție, ca urmare a reacției de degajare a oxigenului. Acesta este un proces de schimb de electroni între speciile chemosorbite la interfața PbO_n/sol. și benzile de conducție și valență ale PbO_n. Ca stări de suprafață pot servi ionii HO^-, radicalii OH și O^- și atomii O chemosorbiți.

Ionii HO^- sunt adsorbiți la interfața PbO_n/soluție, ei au un nivel de energie a electronilor care la un potențial de +700 mV se află în banda interzisă a PbO_n. La creșterea potențialului, banda de conducție se apropie de acest nivel.Electronii sunt injectați de la ionii HO^- în banda de conducție și se produce următoarea reacție:

$$\mathrm{PbO} + \mathrm{HO^-} \rightarrow \mathrm{PbO/OH_{ads}} + \mathrm{e^-}$$

Radicalii OH_{ad} chemosorbiți sunt instabili și se recombină conform reacției:

$$\mathrm{PbO/2OH_{ads}} \rightarrow \mathrm{PbO/O_{ads}} + \mathrm{H_2O}$$

Atomul de oxigen este un acceptor puternic, nivelul de energie al electronilor săi aflându-se în banda de valență, sau în apropierea ei în banda interzisă. Atomul de oxigen poate atrage electroni de la

ionii Pb^{2+} ducând la formarea unei molecule de PbO_2 conform reacției:

$$PbO/O_{ads} \rightarrow PbO_2$$

Dioxidul de plumb (PbO_2) se formează ca o nouă fază la interfața PbO_n/soluție. Nucleația PbO_2 are loc în pori, nucleii noi împingându-i în afară pe cei formați anterior.

Oxidarea stratului de $PbSO_4$ la PbO_2 are loc după mecanismul următor [8-13]: dizolvarea ionilor Pb^{2+} → difuzia ionilor Pb^{2+} → oxidarea Pb^{2+} pe suprafața PbO_2 → precipitarea PbO_2.

Oxidarea ionilor Pb^{2+} din soluție, obținuți ca rezultat al dizolvării $PbSO_4$, la PbO_2 are loc conform reacției:

$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$$

În acest caz se formează β-PbO_2 pentru că procesul are loc în soluție de H_2SO_4. Creșterea stratului de PbO_2 este determinată de fluxul de ioni Pb^{2+}. Aceștia se deplasează prin difuzie de suprafață de-a lungul suprafeței cristalului de $PbSO_4$, către faza de PbO_2, unde sunt oxidați.

În continuare s-a studiat influența unor adaosuri de $KClO_3$, $NaBrO_3$ în soluția de H_2SO_4 ($\rho = 1,28$ g/cm^3) asupra proceselor de electrod.

În figura 2 sunt prezentate comparativ potențiogramele obținute în soluție de H_2SO_4 ($\rho = 1,28$ g/cm^3) fără (2*a*) și în prezența adaosului de clorat de potasiu (2b).

Analizând figura se constată că alura potențiogramei este aceeași în ambele cazuri, deosebirea constă în faptul că la adiția $KClO_3$ (fig. 2*b*), peak-urile de oxidare și reducere sunt mult mai mari decât în cazul soluției simple de H_2SO_4 cu $\rho = 1,28$ g/cm^3. De asemenea se constată o activizare a tuturor proceselor anodice și catodice la adiția $KClO_3$, activizare ce se manifestă prin creșterea curenților anodici și catodici, precum și a mediei curenților anodici și catodici.

Intensificarea proceselor de electrod la adiția $KClO_3$ este ilustrată și de cantitățile de electricitate implicate în procesele anodice Q_a și Q_c, cantități determinate automat cu ajutorul etajului coulometric al potențiostatului.

În tabelul 1 sunt prezentate valorile tuturor parametrilor cinetici determinați pe baza curbelor de polarizare experimentale (tabelul 1).

Analiza acestui tabel indică, prin valorile parametrilor cinetici, o activizare a proceselor de formare a PbO_2 în urma oxidării sulfaților bazici și a oxizilor nestoichiometrici de plumb și în consecință o creștere corespunzătoare a procesului de reducere a PbO_2 la $PbSO_4$ la boleierea inversă a potențialului.

În figura 3 sunt prezentate comparativ potențiogramele obținute în H_2SO_4 ($\rho = 1,28$ g/cm^3) fără adaos și cu adaos de $NaBrO_3$.

Și în acest caz, la fel ca și în cazul adiției de $KClO_3$, alura potențiogramelor nu se modifică. Maximele de oxidare (formarea PbO_2) și reducere apar, practic, în aceleași domenii de potențial, și se constată însă o intensficare a proceselor anodice și catodice la adiția $NaBrO_3$ (fig. 3 și tabelul 2).

Tabelul 1

VALORILE PARAMETRILOR CINETICI DETERMINAȚI DIN CURBELE DE POLARIZARE PENTRU ELECTRODUL DE Pb ÎN SOLUȚIE DE H_2SO_4 ($\rho = 1,28$ g/cm^3) FĂRĂ ȘI CU ADAOS DE $KClO_3$, PE DOMENIUL DE POTENȚIAL -750 mV - + 1750 mV, LA CICLUL 40

Soluția H_2SO_4 + x$MKClO_3$	I_a, mA	I_c, mA	a, mV	c, mV	Q_a x10 (c)	Q_c x10^2 (c)	γ	δ
x = 0	5,4	8,24	1663	1070	0,68	-3,336		
0,05	12,4	18,1	1640	1068	1,589	-6,671	2,631	2
0,1	13,2	19,2	1650	1090	1,860	-7,087	3,285	2,124
0,15	14,01	20,2	1645	1085	2,025	-8,527	3,345	2,556
0,2	14,56	21,00	1640	1090	2,336	-9,464	3,965	2,837
0,25	15,3	21,5	1657	1087	2,524	-10,15	4,306	3,042
0,3	16,4	22,8	1663	1063	2,835	-12,34	4,569	3,700
0,4	17,2	24,3	1673	1036	3,777	-15,06	6,481	4,514

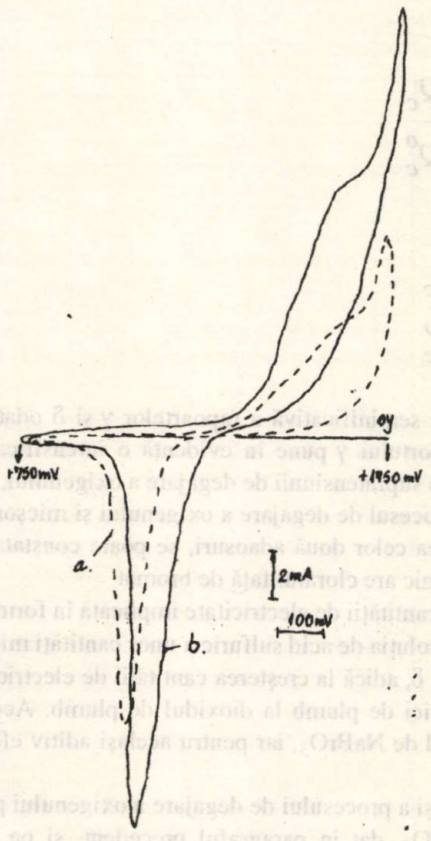


Fig. 2. Potențiogramele obținute pe electrodul de Pb în soluțiile : a) H_2SO_4; b) H_2SO_4 + $KClO_3$ 0,2M; pe domeniul + 750 ÷ + 1750 mV

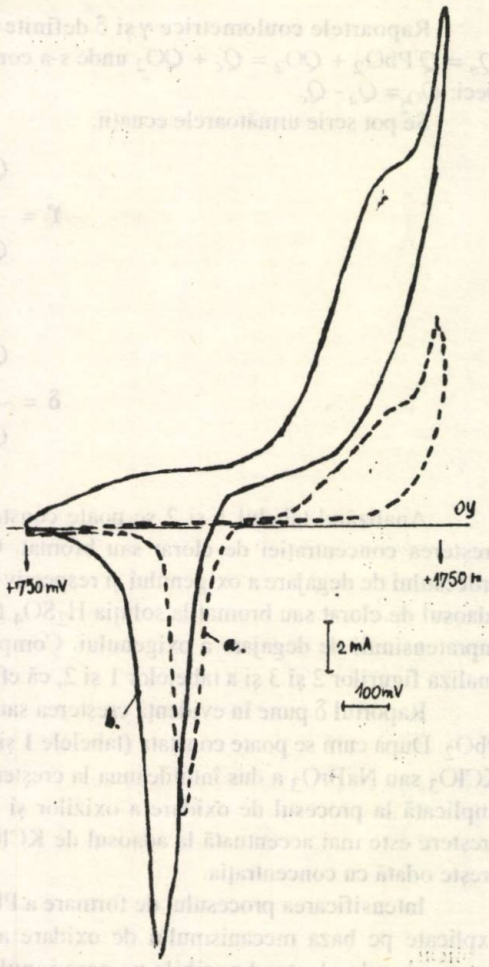


Fig. 3. Potențiogramele obținute pe elctrodul de Pb în soluțiile: a) H_2SO_4; b) H_2SO_4 + $NaBrO_3$ 0,2M; pe domeniul de potențial +750 ÷ +1750 mV

Tabelul 2

VALORILE PARAMETRILOR CINETICI DETERMINAȚI DIN CURBELE DE POLARIZARE PENTRU ELECTRODUL DE Pb ÎN SOLUȚIE DE H_2SO_4 (ρ = 1,28 g/cm^3) FĂRĂ ȘI CU ADAOS DE $NaBrO_3$, PE DOMENIUL DE POTENȚIAL +750 mV ÷ + 1750 mV, LA CICLUL 40

Soluția H_2SO_4 + x$MNaBrO_3$	I_a, mA	I_c, mA	a, mV	c, mV	Q_a x10 (c)	Q_c x10^2 (c)	γ	δ
x = 0	5,4	8,24	1663	1070	0,78	-3,336		
0,05	8,1	9,56	1695	1041	0,91	-3,79	1,746	1,136
0,1	9,4	12,6	1600	1050	1,141	-4,456	1,984	1,335
0,15	11,2	14,3	1600	1030	1,234	-5,24	2,335	1,570
0,2	12,4	15,2	1650	1045	1,820	-6,34	3,384	1,904
0,25	13,6	16,5	1625	1040	1,967	-7,66	3,427	2,296
0,3	14,2	17,32	1620	1050	2,11	-8,44	3,613	2,530
0,4	14,8	18,11	1608	1050	2,52	-9,64	4,440	2,889

Rapoartele coulometrice γ și δ definite de ecuațiile de mai sus au fost calculate ținând cont că: $Q_a = Q\,PbO_2 + QO_2 = Q_c + QO_2$ unde s-a considerat: $Q_{PbO_2\ (\text{format anodic})} = Q_{PbO_2\ (\text{redus catodic})} = Q_c$
Deci: $Q_{O_2} = Q_a - Q_c$

Se pot scrie următoarele ecuații:

$$\Upsilon = \frac{Q_{O_2}}{Q^o_{O_2}} = \frac{Q_a - Q_c}{Q^o_a - Q^o_c}$$

$$\delta = \frac{Q_{PbO_2}}{Q^o_{PbO_2}} = \frac{Q_c}{Q^o_c}$$

Analizând tabelul 1 și 2 se poate constata o creștere seminificativă a rapoartelor γ și δ odată cu creșterea concentrației de clorat sau bromat. Creșterea raportului γ pune în evidență o intensificare a procesului de degajare a oxigenului și respectiv o micșorare a supratensiunii de degajare a oxigenului, deci adaosul de clorat sau bromat la soluția H_2SO_4 favorizând procesul de degajare a oxigenului și micșorarea supratensiunii de degajare a oxigenului. Comparând acțiunea celor două adaosuri, se poate constata din analiza figurilor 2 și 3 și a tabelelor 1 și 2, că efect mai puternic are cloratul față de bromat.

Raportul δ pune în evidență creșterea sau micșorarea cantității de electricitate implicată în formarea PbO_2. După cum se poate constata (tabelele 1 și 2), adiția la soluția de acid sulfuric a unor cantități mici de $KClO_3$ sau $NaBrO_3$ a dus întotdeauna la creșterea raportului δ, adică la creșterea cantității de electricitate implicată la procesul de oxidare a oxizilor și sulfaților bazici de plumb la dioxidul de plumb. Această creștere este mai accentuată la adaosul de $KClO_3$ față de cel de $NaBrO_3$, iar pentru același aditiv efectul crește odată cu concentrația.

Intensificarea procesului de formare a PbO_2, precum și a procesului de degajare a oxigenului pot fi explicate pe baza mecanismului de oxidare a PbO_n la PbO_2, dat în paragraful precedent, și pe baza proceselor de electrod posibile pe care ionul clorat și bromat le pot da în acest interval de potențial + 750 mV ÷ + 1750 mV.

Astfel în intervalul de potențial considerat, ionul clorat poate da următorul set de reacții:

$$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Cl^- + 6HO^-$$

$$ClO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HClO_2 + H_2O$$

$$ClO_3^- + 2H^+ + e^- = ClO_2 + H_2O$$

$$ClO_2 + 2H_2O + 5e^- = Cl^- + 4HO^-$$

în timp ce ionul bromat poate da următoarele reacții:

$$BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Br^- + 6HO^-$$

$$2BrO_3^- + 6H_2O + 10e^- = Br_2 + 12HO^-$$

$$BrO_3^- + 2H_2O + 4e^- = BrO^- + 4HO^-$$

$$BrO^- + H_2O + 2e^- = Br^- + 2HO^-$$

Reacțiile au demonstrat că oxidarea PbO_n la PbO_2 se poate realiza prin intermediul stărilor de suprafață și în acest caz, stări de suprafață pot fi: ionii HO^-, radicali OH și O^- și atomii O chemosorbiți. Analizând seturile de reacții de electrod posibile în intervalul de potențial considerat se constată apariția ionilor HO^-, ioni ce favorizează oxidarea PbO_n la PbO_2 lucru constatat și de autori în mod experimental.

În continuare s-a studiat influența adaosului de $KClO_3$ și $NaBrO_3$ asupra comportării la polarizare a plumbului în soluție de H_2SO_4 1,28 g/cm^3 pe un domeniu de potențial cuprins între -1200 mV ÷ - 800 mV.

În figurile 4 și 5, respectiv în tabelele 3 și 4, sunt prezentate comparativ potențiogramele și respectiv parametrii cinetici determinați din aceste potențiograme, pentru electrodul de plumb în H_2SO_4 cu și fără adaos de $KClO_3$ și $NaBrO_3$.

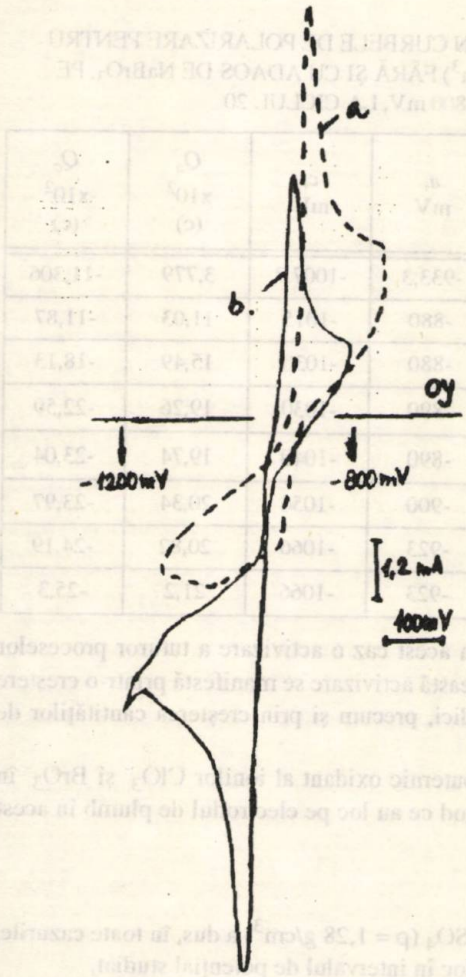


Fig. 4. Potențiogramele obținute pe electrodul de Pb în soluțiile: a) H_2SO_4; b) H_2SO_4 + $KClO_3$ 0,2M; pe domeniul -800 ÷ -1200 mV

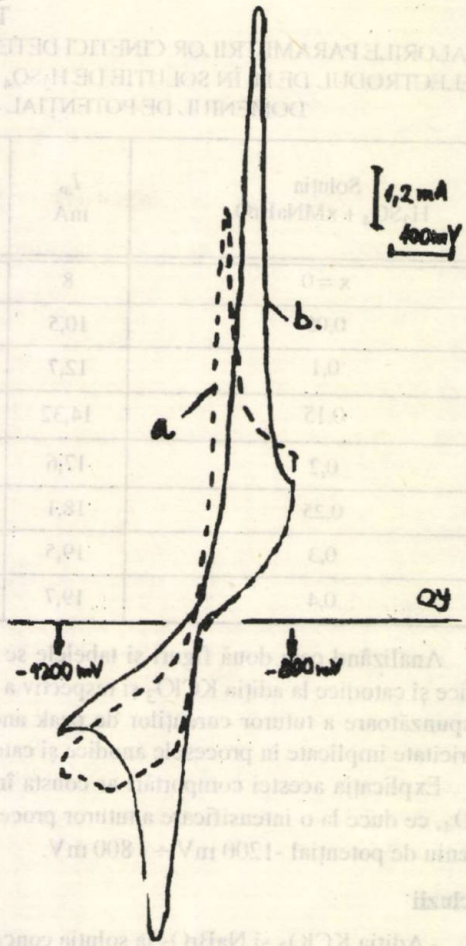


Fig. 5. Potențiogramele obținute pe electrodul de Pb în soluțiile: a) H_2SO_4; H_2SO_4 + $NaBrO_3$ 0,2 M; pe domeniul -800 ÷ -1200 mV

Tabelul 3

VALORILE PARAMETRILOR CINETICI DETERMINAȚI DIN CURBELE DE POLARIZARE PENTRU ELECTRODUL DE Pb ÎN SOLUȚIE DE H_2SO_4 (ρ = 1,28 g/cm^3) FĂRĂ ȘI CU ADAOS DE $KClO_3$, PE DOMENIUL DE POTENȚIAL -1200 mV ÷ - 800 mV, LA CICLUL 20

Soluția H_2SO_4 + x$MKClO_3$	I_a, mA	I_c, mA	a, mV	c, mV	Q_a x10^2 (c)	Q_c x10^2 (c)
x = 0	8,00	3,56	-933,3	-1107,7	3,719	-11,306
0,05	9	12,7	-900	-1075	8,996	-24,68
0,1	8,4	13,1	-892	-965	7,741	-29,45
0,15	8	14	-887	-990	5,305	-35,73
0,2	8,2	18,2	-925	-1005	5,147	-45,33
0,25	8,3	21	-912,	-1000	5,056	-47,76
0,3	8	27,8	-980	-1040	5,018	-78,50
0,4	10,2	39,6	-970	-1036	2,618	-10,47

Tabelul 4

VALORILE PARAMETRILOR CINETICI DETERMINAȚI DIN CURBELE DE POLARIZARE PENTRU ELECTRODUL DE Pb ÎN SOLUȚIE DE H_2SO_4 (ρ = 1,28 g/cm^3) FĂRĂ ȘI CU ADAOS DE $NaBrO_3$, PE DOMENIUL DE POTENȚIAL -1200 mV ÷ - 800 mV, LA CICLUL 20

Soluția H_2SO_4 + x$MNaBrO_3$	I_a, mA	I_c, mA	a, mV	c, mV	Q_a x10^2 (c)	Q_c x10^2 (c)
x = 0	8	3,56	-933,3	-1007,7	3,779	-11,306
0,05	10,5	7,9	-880	-1015	11,03	-11,87
0,1	12,7	11,6	-880	-1030	15,49	-18,13
0,15	14,32	13,4	-890	-1030	19,26	-22,59
0,2	17,6	15,8	-890	-1040	19,74	-23,04
0,25	18,1	18,2	-900	-1056	20,34	-23,97
0,3	19,5	20	-923	-1066	20,82	-24,19
0,4	19,7	22	-923	-1066	21,2	-25,3

Analizând cele două figuri și tabelele se constată și în acest caz o activizare a tuturor proceselor anodice și catodice la adiția $KClO_3$ și respectiv a $NaBrO_3$. Această activizare se manifestă printr-o creștere corespunzătoare a tuturor curenților de peak anodici și catodici, precum și prin creșterea cantităților de electricitate implicate în procesele anodice și catodice.

Explicația acestei comportări ar consta în caracterul puternic oxidant al ionilor ClO_3^- și BrO_3^- în H_2SO_4, ce duce la o intensificare a tuturor proceselor de elctrod ce au loc pe electrodul de plumb în acest domeniu de potențial -1200 mV ÷ - 800 mV.

Concluzii

- Adiția $KClO_3$ și $NaBrO_3$ la soluția concentrată de H_2SO_4 (ρ = 1,28 g/cm^3) a dus, în toate cazurile, la intensificarea tuturor proceselor anodice și catodice, ce au loc în intervalul de potențial studiat.

- Creșterea concentrației de $NaBrO_3$, respectiv de $KClO_3$ a dus la micșorarea supratensiunii de degajare a oxigenului și în consecință la intensificarea procesului de degajare a oxigenului.

- Creșterea raportului δ odată cu adiția de $KClO_3$ și $NaBrO_3$ indică o intensificare a procesului de formare a PbO_2 și deci o creștere a capacității microelectrodului de plumb.

- Pe domeniul negativ de potențial, adiția $NaBrO_3$ și $KClO_3$ a dus de asemenea la intensificarea proceselor anodice și catodice din domeniul respectiv.

Bibliografie

1. STERNBERG, S., BRÂNZOI, V., APĂTEANU, L. și MATEESCU, A., Rev. Roum. Chim., **28**, 1983, p. 583
2. STERNBERG, S., MATEESCU, A., BRÂNZOI, V. și APĂTEANU, L., Rev. Roum. Chim., **29**, 1984, p. 727
3. STERNBERG, S., BRÂNZOI, V. și APĂTEANU, L., Rev. Roum. Chim., **29**, 1984, p. 833
4. BRÂNZOI, V., STERNBERG, S. și APĂTEANU, L., Rev. Roum. Chim., **30**, 1985, p. 199
5. STERNBERG, S., BRÂNZOI, V. și APĂTEANU, L., Rev. Roum. Chim. **32**, nr. 2, 1987, p. 121
6. BRÂNZOI, V., APĂTEANU, L și STERNBERG, S., Rev. Roum. Chim., **37**, nr. 5, 1992, p. 565
7. PAVLOV, D. și RAGACHEV, T., "Electrochim. Acta", **23**, 1978, p. 1237
8. PAVLOV, D., SIMONSSON, D., BASHTAVELOVA, E. și EKDUNGE, P., "International Conference on Lead-Acid Batteries LABAT-89, Extended Abstracts", Varna, Bulgaria, **29** mai-2 iunie, 1989
9. PAVLOV, D., "Advances in Lead-Acid Batteries. Proceedings of the International Symphosium", vol. 84, p. 110, Electrochem. Soc. Inc. Pennington, USA, 1984
10. JIANG, Z., LU, Y., ZHAO, S.Cu, și ZHANG, Z., -"International Conference on Lead-Acid Batteries LABAT-89. Extended Abstracts", Varna, Bulgria, 29 mai-2 iunie 1989
11. COOPER, R.S., J. Electrochem. Soc., **103**,1956, p. 307
12. DASOYAN, M.A., I.A.Aguf-"Sovremenaia Teoria Svintsovogo Acumuliatora" Ed. Energhia, Leningrad, 1975
13. TURNER, M. și BOOK, P.A., Corr. Sci., **13**, 1973, p. 973
14. BRÂNZOI, V., STERNBERG, APĂTEANU, L., Rev. Roum. Chim., **34**, 1989, p. 1457
15. STERNBERG, S., BRÂNZOI, V., MATEESCU, A. și APĂTEANU, L., "Electrochim. Acta", **32**, 1987, p. 349
16. HEITZ, E., Werkst.u.Korr., **21**. 1970, p. 457

Intrat în redacție: 3 XII 1992

FLORIN BANDRABUR
MARIA APOSTOLESCU
ȘTEFAN IVĂȘCAN

Cercetări privind procesul electrochimic de cromare dură

C.Z.: 541. 13

This paper presents some experimental research on the galvanic process of hard chromium plating some steel items, under the conditions of using the "classical" electrolyte and the self-regulating one.

Depunerea prin electroliză a straturilor de crom dur pe suprafețe metalice se face în scopul creșterii rezistenței la uzură, la presiuni și temperaturi ridicate. Cromarea dură se realizează prin depunerea directă a cromului pe suprafața metalică (fără straturi intermediare).

Bazele teoretice ale procesului de cromare (mecanismul și structura proceselor de electrod, modelul matematic al procesului) au fost prezentate într-o lucrare anterioară [1].

Comparativ cu alte procese galvanice, cromarea electrochimică prezintă o serie de particularități [2,3]:

-electrolitul este un acid (acidul cromic);

-depunerea cromului prin electroliza unei soluții de acid cromic nu este posibilă în lipsa unor adaosuri care joacă rolul de "catalizator" (SO_4^{2-}, F^-, SiF_6^{2-});

-randamentul de curent la cromare este mic (10 - 25%) comparativ cu celelalte procese galvanice;

-randamentul de curent scade sensibil la creșterea concentrației în acid cromic;

-randamentul de curent scade accentuat la creșterea temperaturii și crește rapid la mărirea densității de curent.

Concentrația în anhidridă cromică, în majoritatea cazurilor, se situează în jurul valorii de 250 g/l. Concentrația optimă a ionului de "catalizator" (SO_4^{2-}) depinde de concentrația în anhidridă cromică. Puterea de pătrundere a electrolitului este relativ bună pentru rapoarte CrO_3 /SO_4^{2-} cu valori de 80 - 200. În mod obișnuit, în băile de cromare dură, la temperaturi ridicate (55^{0}C), se asigură un raport de 80/1 până la 100/1. Valoarea raportului se modifică pe parcursul procesului. Menținerea constantă a acestui raport se poate realiza prin utilizarea electroliților cu autoreglare.

În electroliții cu autoreglare se adaugă sulfat de stronțiu, care furnizează o cantitate constantă în timp de ioni de catalizator (SO_4^{2-}). Acești electroliți admit variații mai mari de temperatură și asigură obținerea unor randamente de curent mai ridicate.

Partea experimentală

Aspectele principale urmărite în cadrul cercetărilor experimentale au constat în:

-stabilirea influenței gradului de prelucrare a suprafeței, a naturii electrolitului și a parametrilor de lucru asupra calității straturilor de crom dur;

-stabilirea corelației dintre parametrii optimi și consumurile specifice de energie.

Cercetările experimentale s-au efectuat pe o instalație pilot cu o capacitate de 80 l. Depunerile de crom s-au realizat din electrolit "clasic" (250 g/l CrO_3 ; 2,5 g/l H_2SO_4) și din electrolit cu autoreglare (250 g/l CrO_3 ; 6 g/l $SrSO_4$; 18 g/l K_2SiF_6). În ambele cazuri s-au folosit anozi insolubili confecționați

Conf. dr. ing. FLORIN BANDRABUR, prof. dr. ing. MARIA APOSTOLESCU, prof. dr. ing. STEFAN IVĂȘCAN, Facultatea de Chimie Industrială, Iași

din plumb aliat cu stibiu.

Determinările experimentale s-au efectuat la temperatură constantă (55^0C), într-un domeniu variabil al densităților de curent de la 20 la 60 A/dm^2.

Eşantioanele supuse cromării dure au fost confecționate din OL 37.

Etapele de pregătire a suprafeței eşantionului metalic au fost următoarele:

a) pregătire mecanică (rectificare până la o rugozitate de 0,5 - 0,8 mm, urmată de superfinisare până la o rugozitate de 0,02 - 0,04 μm;

b) tratament termochimic (iononitrurare) în vederea măririi durității suportului;

c) degresare chimică şi electrochimică;

d) decapare în soluții de HCL 15%.

Calitatea straturilor de crom dur s-a apreciat pe baza structurii, grosimii, durității, aderenței şi a luciului metalic.

Rezultate şi discuții

S-a cercetat influența densității de curent asupra calității straturilor de crom dur obținute din electrolitul clasic şi din electrolitul cu autoreglare. În figurile 1 şi 2 se prezintă influența densității de curent catodic asupra grosimii, respectiv a durității straturilor de crom obținute din electrolitul acid. Se constată că, durități ale stratului de peste 1000 HV se pot obține numai la densități de curent mari (50 - 60 A/dm^2).

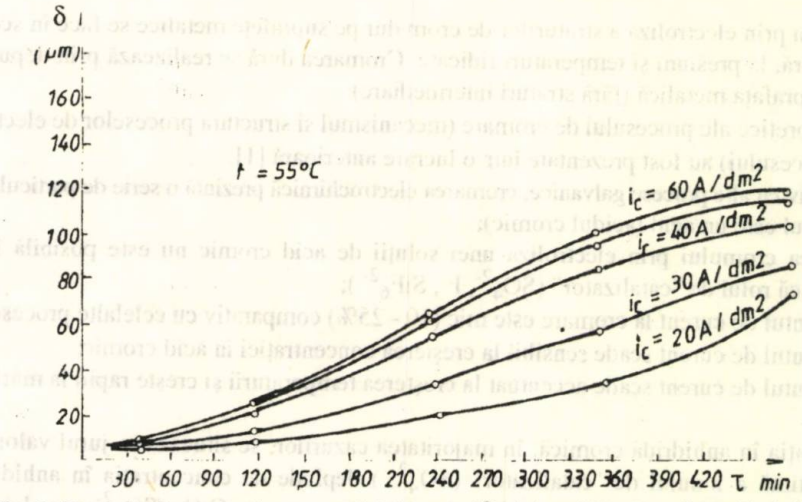


Fig. 1. Corelația dintre grosimea stratului de crom (δ) şi timp (τ) pentru electrolitul clasic

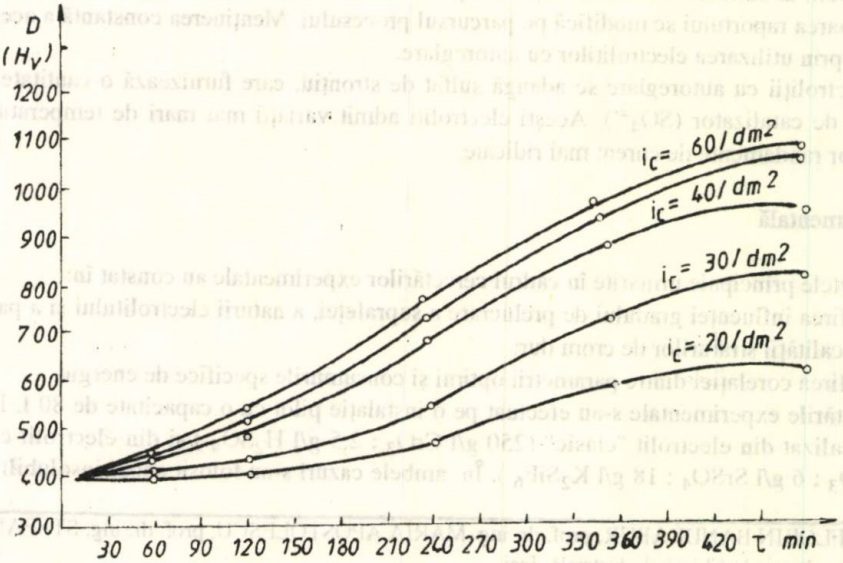


Fig. 2. Variația durității stratului în timp pentru electrolit clasic

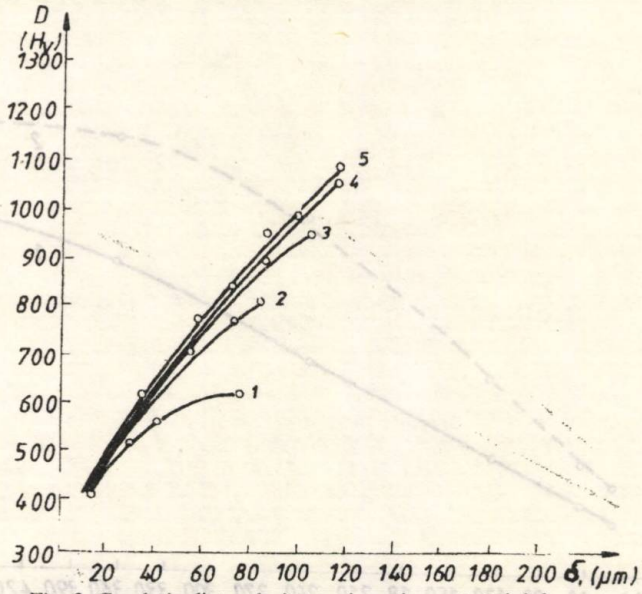


Fig. 3. Corelația dintre duritatea și grosimea stratului de crom

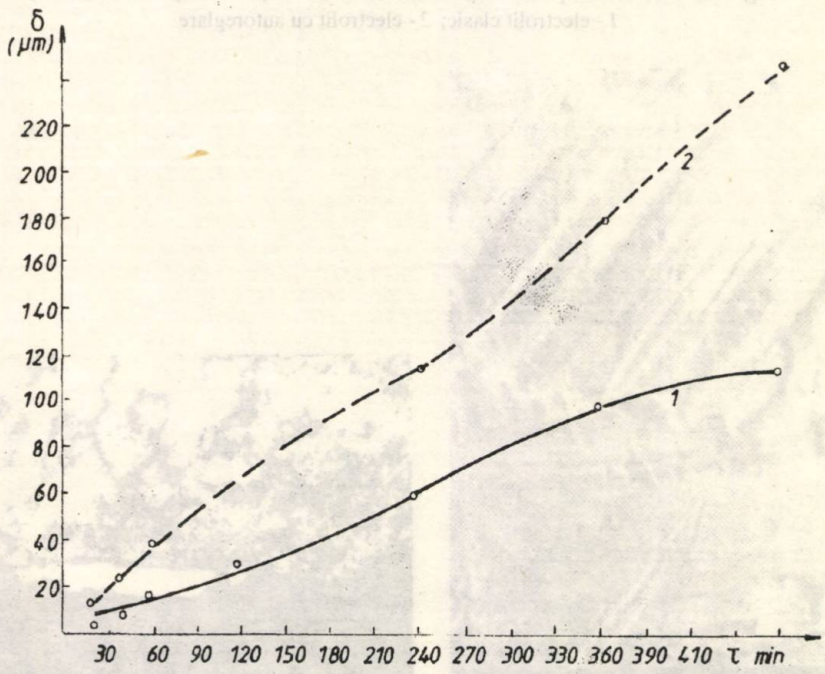


Fig. 4. Variația grosimii stratului de crom în timp: *1* - electrolit clasic; *2* - electrolit cu autoreglare
Densitatea de curent - 50 A/dm^2 ; $t = 55^0$C

Straturile de crom cu duritate ridicată au grosimi mari (100 - 200 μm). Corelația dintre duritate și grosimea stratului este prezentată în figura 3.

În figurile 4 și 5 se redau comparativ proprietățile straturilor de crom obținute din cele două tipuri de electroliți, la densități de curent de 50 A/dm^2 și temperatura de 55^0C.

Avantajele utilizării electrolitului cu autoreglare sunt confirmate și de analizele metalografice ale depozitelor catodice.

Structura depunerilor realizate din electrolitul cu autoreglare se caracterizează prin uniformitatea grosimii stratului, prin luciu metalic mai pronunțat, spre deosebire de aspectul depunerilor din electrolitul clasic, care prezintă discontinuități, goluri, cratere (fig. 6).

Efectuarea necorespunzătoare a operațiilor de pregătire mecanică și de pregătire chimică (degresare) determină formarea de straturi discontinui, cu goluri în structură (fig. 7).

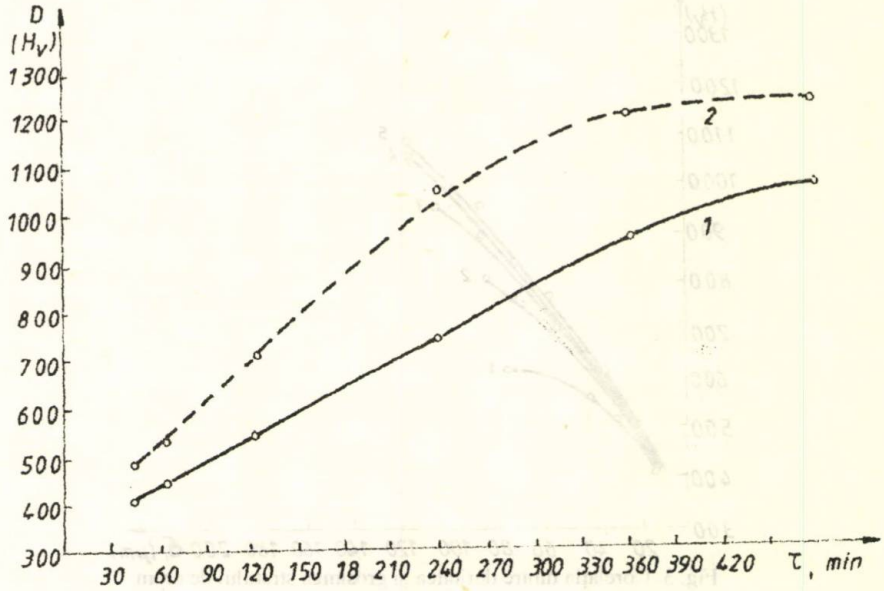


Fig. 5. Evoluția în timp a durității straturilor de crom ($t = 55^0$C; $i = 50$ A/dm^2): *1* - electrolit clasic; *2* - electrolit cu autoreglare

Fig. 6 . Structura depunerilor de crom dur obținute din electrolit clasic

Fig. 7. Defecte de cromare generate de pregătirea necorespunzătoare a suprafeței

Tabelul 1

ASPECTE ECONOMICE PRIVIND CROMAREA DURĂ

Tipul de electrolit	Grosimea stratului, µm	Timpul de depunere, h	Consum de energie electrică, %
Electrolit clasic	116 250	8 22	100
Electrolit cu autoreglare	116 250	4 8	45,8 28,6

În condiţiile folosirii electrolitului cu autoreglare creşte productivitatea instalaţiei concomitent cu scăderea accentuată a consumurilor specifice de energie (tabelul 1).

Concluzii

S-a cercetat comparativ, pe o instalaţie pilot, procesele de depunere galvanică a straturilor de crom dur din electrolit "clasic" şi din electrolit cu autoreglare.

S-a cercetat influenţa proceselor mecanice şi chimice de pregătire a suprafeţei eşantionului din oţel asupra calităţii straturilor de crom dur.

S-au stabilit parametrii optimi de lucru şi s-au calculat consumurile specifice de energie.

Prin înlocuirea electrolitului "clasic" cu electrolit cu autoreglare se pot obţine straturi de crom dur de calitate în condiţiile creşterii productivităţii instalaţiei şi ale reducerii consumurilor specifice de energie.

Bibliografie

1.IVĂŞCAN, Ş. şi BANDRABUR, F., Construcţia de maşini, **40**, nr. 3, 1990, p. 153
2.FIROIU, C., Tehnologia proceselor electrochimice, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983
3.FACSKO, G., Tehnologie electrochimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969

Intrat în redacţie: 8 VII 1992

Facultatea de Chimie Industrială din Universitatea *Politehnica* Bucureşti organizează:

CONFERINŢA DE CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ
Bucureşti, 20 - 21 octombrie 1995

Secţiile conferinţei: Chimie anorganică; Chimie organică şi biochimie; Chimie fizică; Chimie analitică şi control de calitate; Inginerie chimică şi biochimică; Tehnologie chimică anorganică; Protecţia mediului; Ştiinţa şi ingineria materialelor oxidice; Tehnologie chimică organică, coloranţi, petrochimie şi carbochimie; Chimia şi tehnologia compuşilor macromoleculari; Procese electrochimice şi coroziune

Confirmarea participării şi trimiterea rezumatului : 15 martie 1995

Recomandări referitoare la modul de redactare a rezumatului şi alte relaţii se pot obţine de la Facultatea de Chimie Industrială, domnul conf. dr. ing. ROMULUS DIMA, tel. 650 32 89/110 fax 311 17 96 sau 650 31 06, str.Polizu nr.1, of. poştal 12 cod 78 126, Bucureşti, sector 1

OCTAVIAN RADOVICI
BELARISA POPESCU
IOANA DEMETRESCU
FLORICA GHIȚĂ

Comportarea unor acoperiri anticorosive în sistemul feroviar

C.Z.: 620. 193. 2

The paper presents the anticorrosive protection system used nowadays in the railway system for the metallic bridges. Gravimetric, electrochemical as well as visual microscopical determination of the corrosive attack aspects were performed. Since this is an atmospheric corrosion, in areas containing various pollutants, the protection systems are compared from the point of view of their resistance to corrosive solutions in order to evaluate and reduce corrosion by efficient protection actions.

În condițiile de exploatare a podurilor metalice în atmosfere ce conțin Cl^-, H_2S, SO_2, precum și praf de cărbune sau pulberi metalice și în soluții agresive (provenite din transportul de substanțe chimice) apar toate tipurile de coroziune (galvanică, crevasă, pitting, coroziune fisurată sub tensiune, coroziune biochimică etc.).

Deși se întîlnesc majoritatea tipurilor de coroziune existente, datorită faptului că podurile și liniile de contact funcționează în aer liber, predomină coroziunea atmosferică.

Este demonstrat în literatura de specialitate [1-5] că, coroziunea atmosferică este un proces de natură electrochimică, datorită acțiunii unui strat subțire de umiditate, care are o rezistență chimică relativ mare.

Viteza procesului de coroziune în atmosferă este determinată în principiu de următorii factori:

a) Condițiile atmosferice în care sunt exploatate instalațiile metalice legate de gradul de impurificare a atmosferei în mediu rural, urban, industrial, marin;

b) Durata acțiunii atmosferei asupra metalului;

c) Caracteristicile metalului folosit, precum și starea suprafeței lui.

Procesele de coroziune au loc în general cu depolarizare de oxigen, conform următorului mecanism:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \text{ (anod)} \quad (1)$$

$$H_2O + 1/2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^- \text{ (catod)} \quad (2)$$

Numai în cazul acidității ridicate a mediului se poate produce coroziune cu depolarizare de hidrogen.

Partea experimentală

În cursul anilor 1990-1994 s-au efectuat investigații privind comportarea în exploatare a sistemelor de protecție anticorosivă aplicate la podurile din cadrul tuturor regionalelor de cale ferată. Au fost efectuate determinări experimentale pentru stabilirea indicelui de penetrație, *Ip*, indicelui gravimetric, Kg, măsurători de potențial. S-a folosit voltmetrul electronic OP 208, iar ca electrod de referință electrodul de

Prof. dr. doc. OCTAVIAN RADOVICI, conf. dr. chim. BELARISA POPESCU, prof. dr. chim. IOANA DEMETRESCU, Universitatea Politehnica București, chim. FLORICA GHIȚĂ, REFER S.A. București

calomel saturat. Observațiile vizuale microscopice ale aspectului atacului corosiv s-au efectuat cu microscopul MC 5A.

S-au efectuat teste de coroziune în atmosferă industrială cu SO_2 (25 h), cu H_2S (500h) în atmosferă de ceață salină (150 h) și imersii în soluții corosive ale unor probe cu și fără sisteme de protecție.

S-au urmărit : a) influența diferitelor soluții corespunzătoare apei de ploaie din atmosfera rurală industrială și marină asupra indicelui de penetrație, indicelui gravimetric și potențialului de electrod; b) influența timpului de expunere a probelor asupra indicelui de penetrație, indicelui gravimetric și potențialului de electrod; c) aspectul atacului corosiv asupra suprafeței expuse cu ajutorul observațiilor vizuale pe teren și microscopice de laborator.

Materialul de construcție este OL 52. Sistemele de protecție sunt omologate pentru calea ferată (sisteme alchidice, acrilice, epoxidice și perclor vinilice).

Rezultate și discuții

În tabelul 1 sunt prezentați agenți chimici din zonele investigate.

În figura 1 este prezentată zonarea fenomenelor de coroziune a podurilor metalice la care procesele sunt accelerate și diferențiate în funcție de condițiile agresive existente. La realizarea acestei zonări [6,7], s-a ținut seama de cumulul de agenți chimici, variații de temperatură și umiditate. Se menționează că fenomenele observate sunt foarte greu de controlat, ele desfășurându-se sub pelicule de vopsea deteriorată.

Unele rezultate preliminare au constituit obiectul unei lucrări anterioare [8].

Tabelul 1

Nr. ctr.	Zona investigată	Agent poluant	Substanțe transport
1	Bacău-Pașcani Bacău-Piatra Neamț	amoniac oxizi de sulf oxizi de azot hidrogen sulfurat cărbune praf	acid sulfuric acid fluorhidric amoniac
2	Dej-Beclean		pulberi metalice acid sulfuric
3	Cluj-Dej	oxizi de sulf oxizi de azot	acid sulfuric
4	Copșa Mică-Vânători	oxizi de sulf hidrogen sulfurat pulberi metalice cărbune praf	
5	Blaj-Praid	ioni de clor	clorură de sodiu
6	Craiova-Işalnița	oxizi de sulf hidrogen sulfurat oxizi de azot	acid sulfuric azotați acid fluorhidric acid fosforic
7	Filiași-Turburea	hidrogen sulfurat oxizi de carbon oxizi de sulf	
8	Fetești-Constanța		fosfați azotați
9	Constanța-Mangalia-Agigea	oxizi de sulf ioni de clor	

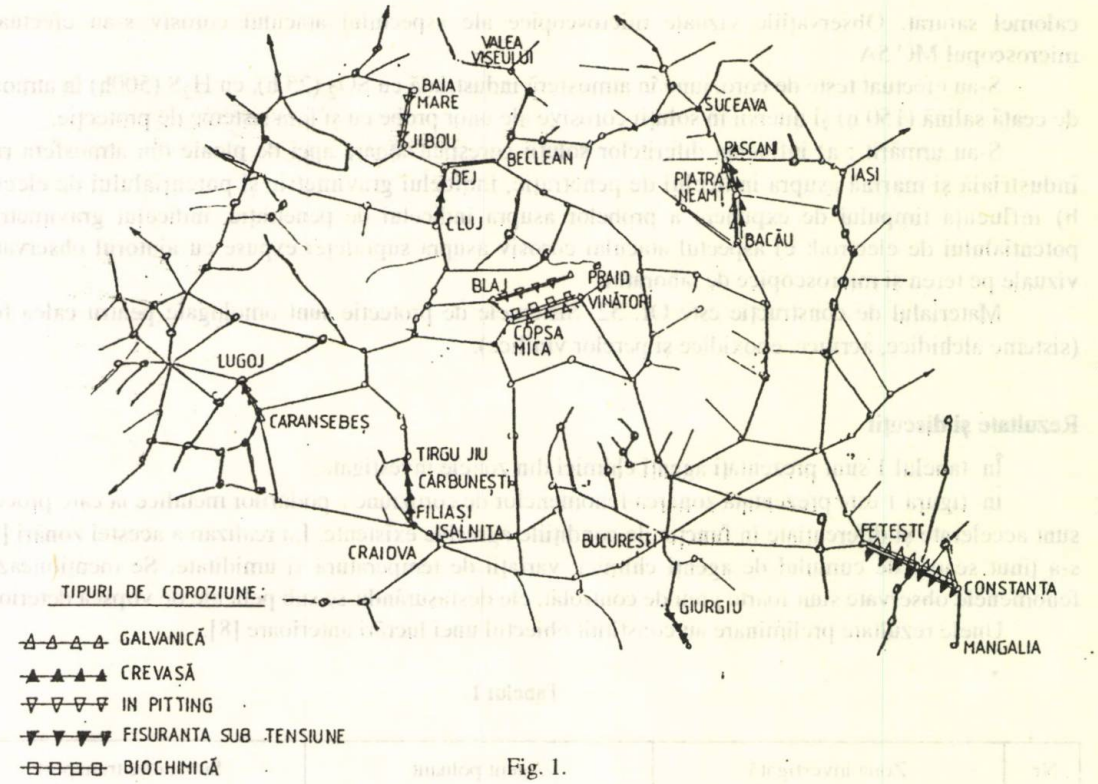


Fig. 1.

Prezentarea rezultatelor măsurătorilor gravimetrice este realizată în figura 2, care arată pierderea în greutate a probelor de OL 52 expuse în atmosferă rurală, urbană, industrială și cu ioni de Cl^-, în funcție de timp.

Figura 3 prezintă variația potențialului de electrod în timp, în soluții cu ioni de Cl^-, soluții care s-au dovedit foarte agresive.

Aceste date sunt susținute și de rezultatele (potențialele φ și indicii de penetrație, *Ip*) obținute în laborator pe probe de OL 52 neacoperite, expuse în atmosfera cu ioni de Cl^- și prezentate în tabelul 2.

Ionii de clor accelerează procesul de coroziune, conducând la coroziunea în pitting (situații întâlnite la podurile din zona Sighet, Praid, Agigea).

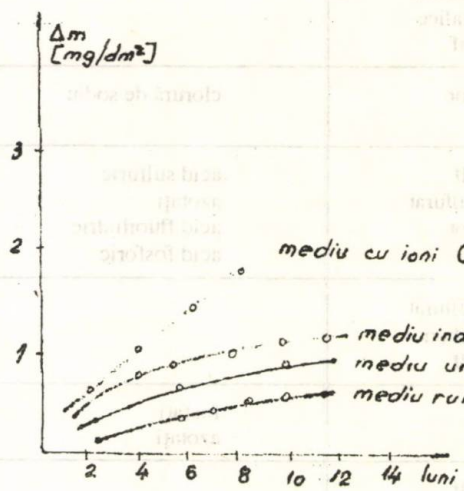


Fig. 2

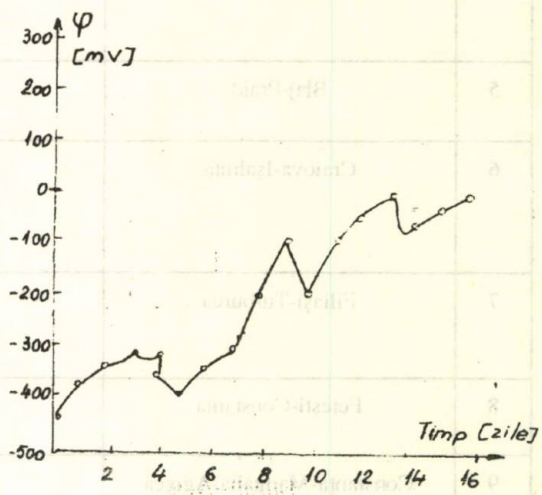


Fig. 3

Tabelul 2

Timp	5 zile	10 zile	15 zile	20 zile	40 zile
φ[V]	-0,3	-0,25	-0,33	-0,2	-0,31
I_p (μm/an)	380	200	180	130	380

Tabelul 3

Timp (zile)	T [^{0}C]	φ[V]	I_p (μm/an)
5	20	-0,46	1000
	40	-0,4	980
	60	-0,4	800
10	20	-0,45	1200
	40	-0,4	1000
	60	-0,4	950
15	20	-0,5	2000
	40	-0,4	1000
	60	-0,35	900
20	20	-0,58	2000
	40	-0,4	1000
	60	-0,35	900
40	20	-0,55	2125
	40	-0,44	1200
	60	-0,152	1800

În tabelul 3 sunt prezentate rezultatele obținute în laborator pe probe de OL 52 neacoperite, expuse în atmosferă industrială cu SO_2(soluții de $NaHSO_3$ 10^{-4} M), care vin să confirme mecanismul dat de Mansfield [1] și Pourbaix [2], și anume în atmosfera industrială cu SO_2 și în soluții cu bisulfit, într-o primă etapă are loc adsorbția dioxidului de sulf de către rugina formată în atmosferă umedă.

Etapa a doua corespunde reacției SO_2 cu oxigenul atmosferic, care dizolvat în filmul de lichid formează sulfatul feros, conform reacției:

$$Fe + SO_2 + O_2 \rightarrow FeSO_4 \quad (3)$$

A treia etapă reprezintă transformarea $FeSO_4$ în rugină:

$$4FeSO_4 + O_2 + 6H_2O \rightarrow 4FeOOH + 4H_2SO_4 \quad (4)$$

Acidul sulfuric format reacționează cu metalul:

$$4H_2SO_4 + 4Fe + 2O_2 \rightarrow 4FeSO_4 + 4H_2O \quad (5)$$

Ultima reacție depinde mult de umiditate. Reacțiile (4) și (5) alternează în permanență și duc în final la coroziunea locală intensă sub acțiunea unor cantități mici de H_2SO_4 .

Sulfatul feros nu este distribuit uniform pe suprafața tablierelor metalice ale podurilor: apare sub forma unor acumulări punctiforme, constituite din $FeSO_4$ pur. Aceste acumulări sunt denumite "cuiburi" de sulfat feros (situație întâlnită în zonele Dej-Beclean, Bacău - Pașcani, Bacău - Piatra Neamț, Copșa Mică - Vânători, Craiova-Işalnița, Turburea - Cărbunești).

Figura 4 prezintă influența umidității relative în zone poluate în special cu oxizi de sulf. Curba *1* corespunde unui mediu contaminat cu praf de cărbune și 0,01% SO_2 , curba *2* corespunde prezenței particulelor de $(NH_4)SO_4$ și 0,01 SO_2 , în comparație cu curba *4*, ce reprezintă mediu numai cu $(NH_4)_2SO_4$ și curba *5*, pentru proba martor corodată în atmosferă nepoluată.

În figura 5, diagrama potențial - *p*H dată de Pourbaix, se prezintă condițiile teoretice pentru domeniile de imunitate, coroziune și pasivitate ale fierului în soluții diluate la 25^{0}C. Diagrama potențial - pH conține trei linii principale : linia *1* descrie comportarea fierului în soluții fără ioni de clor, în absența oxigenului; liniile *2a* și *2b* prezintă comportarea fierului în soluții saturate cu O_2 la presiunea atmosferică. Se poate observa că în soluții apoase neutre, *p*H = 6-8, fierul se corodează (*2a*) pe un interval de potențiale (fig. 5) cuprins între -0,4V și +0,2V și nu se corodează trecând în stare pasivă pe intervalul de potențiale cuprins între +0,2V și +1,2V, domeniul *2b*.

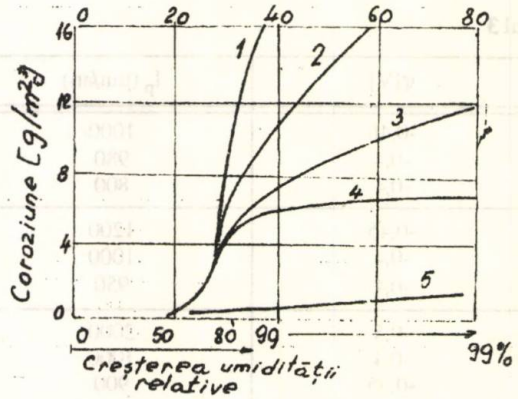


Fig. 4

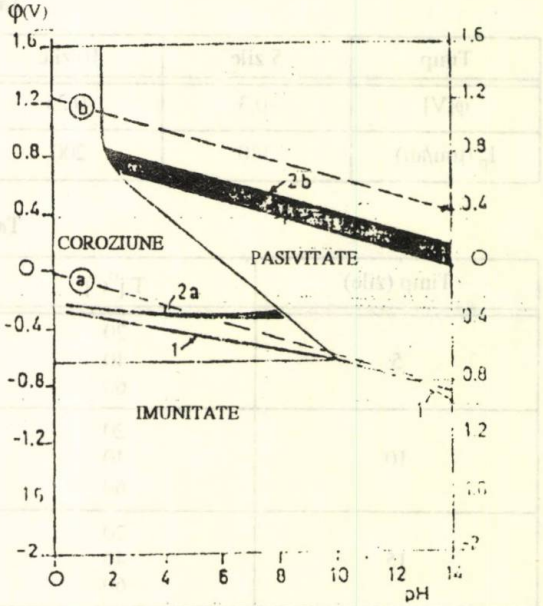


Fig. 5

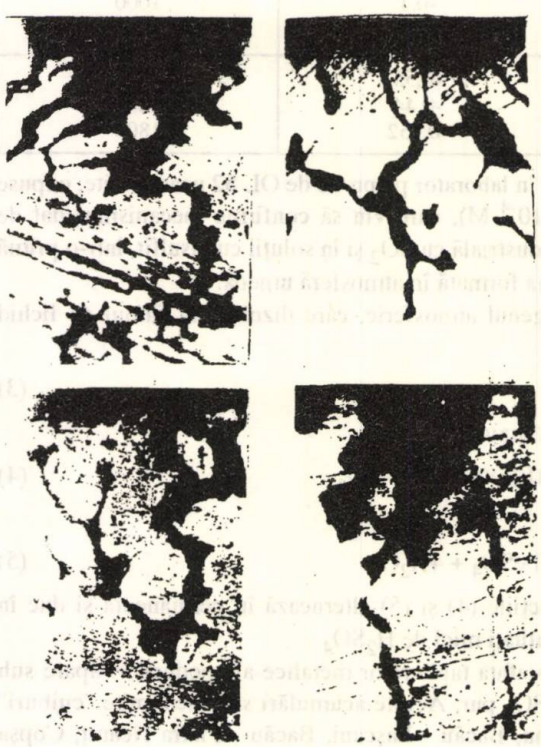


Fig. 6. Filiaşi-Turburea atac 500 : 1

Fig. 7. Filiaşi-Turburea atac 500 : 1

Apariţia ruginei şi a altor produşi de coroziune, ce formează straturi protectoare, poate fi asociată cu creşterea pozitivă a potenţialului de electrod de la -0,3V (la *p*H=7, domeniul *2a*), la potenţiale cuprinse între +0,4V şi +0,6V, (domeniul *2b*). Linia îngroşată 2b reprezintă condiţiile echilibrului termodinamic între O_2 şi apă. Diferenţa de potenţial între orice valoare de potenţial a domeniului *2b* şi linia îngroşată *2b* reprezintă supratensiunea reacţiei de reducere a O_2 în apă, care are loc de obicei la potenţiale de 0,3-0,2V, pe metale necorodabile.

Intervalul de potenţiale şi *p*H corespunzător domeniului *2b*, corespunde potenţialelor de electrod pentru metale şi aliajele care sunt perfect rezistente la coroziune atmosferică, ca : aurul, platina, oţelurile noi de tip COR-TEN.

Rezultatele experimentale tabelate arată corelaţia dintre valorile de potenţial şi *Ip* , dovedind că, cu cât potenţialul de electrod al fierului devine mai pozitiv, cu atât viteza procesului de coroziune scade.

Studiile microscopice realizate în laborator s-au efectuat pe epruvete, ce au funcţionat în zonele poluate de diferiţi agenţi chimici.

Pentru a completa datele prezentate cu privire la coroziunea în atmosferă cu oxizi de sulf, figurile 6 şi 7 prezintă eşantioanele ce au funcţionat în zona Turburea, zonă în care există un cumul de oxizi de sulf, hidrogen sulfurat şi umiditate relativ ridicată.

Se observă multe microfisuri, ce nu urmăresc traiectoria limitelor grăunţilor, microfisuri ce pornesc din exteriorul piesei.

Din vizualizarea acestor atacuri, se constată că tipul de coroziune este intergranulară, uneori conducând şi la distrugerea preferenţială a limitelor dintre cristalele metalului şi acumularea produşilor de coroziune în spaţiile intercristaline.

Fig. 8. Filiași-Turburea (4 ani) atac 500 : 1

Fig. 9. Filiași-Turburea 8 ani, atac 500 : 1

Fig.10. Filiași-Turburea 8 ani, atac 500 : 1

Epruvetele, care au funcționat 4 ani în această zonă, prezintă o adâncime de pătrundere de aproximativ 0,3 mm, cu aspect de exfoliere a oxizilor formați (fig. 8).

În figurile 9 și 10 sunt prezentate eșantioane, care au funcționat 8 ani. Fenomenul de coroziune este puternic, inter și intracristalin.

Rezultatele obținute la experimentările din laborator și la expuneri timp de 1 an (până în prezent), în zonele investigate, au dus la selecționarea altor sisteme de protecție peliculogene, care să înlocuiască sistemul actual. Testele de laborator au fost aceleași ca și pentru epruvetele neacoperite: încercări în camere de coroziune, atmosferă de SO_2, H_2S și ceață salină, imersii în soluții agresive, simularea cumulului de agenți chimici.

Rezultatele finale cu sistemele de protecție [9] rezistente în diferite zone sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

Nr. ctr.	Sistem de protecție	Zone de exploatare
1	Sistem perclor-vinilic	Copșa Mică Agigea
2	Sistem alchido-meleminic sau sistem acrilic	Copșa Mică Turburea-Ișalnița Bacău-Pașcani Sighet Praid
3	Sistem alchidic	Fetești-Constanța Agigea Turburea
4	Sistem epoxi	Toate zonele cu agenți poluanți
5	Sisteme mixte (zinc sau aluminiu + vopsea)	Toate zonele cu agenți poluanți

Concluzii

Rezultatele experimentale arată corelația între valorile de potențial și indicii de penetrație, dovedind că, cu cât potențialul de electrod al fierului devine mai pozitiv, cu atât viteza procesului de coroziune scade. Creșterea temperaturii scade conținutul de apă din rugină și stratul devine mai protector. Efectul ionilor de clor determină formarea unor cloruri hidratate solubile, provocând indici de penetrație ridicați.

Rugina formată pe oțelurile OL 52 nu are proprietăți protectoare pe termen lung la nivelul ariilor de exploatare ale tablierelor metalice.

Astăzi sunt recomandate de ECSC (European Coal and Steel Comunity) ca materiale de construcție de tip COR-TEN, rezistente la coroziunea în atmosferă poluată oțeluri ce conțin cantități mici de Cu, P, Ni și Cr. Aceste oțeluri, în atmosferă poluată, formează un film protector de rugină și chiar în anumite condiții nu mai sunt necesare sistemele de vopsire. Cuprul este cel care consolidează rugina, prin formarea sulfatului bazic de cupru, care este mai puțin solubil decât cel de fier. Sulfatul de cupru astupă porii ruginii împiedicând accesul umidității.

În cazul podurilor de cale ferată, unde durata de viață trebuie să fie de aproximativ 100 ani este greu să se facă înlocuirea materialelor de construcție, dar se pot face recomandări pentru podurile noi.

De aceea, alături de această recomandare, o atenție deosebită s-a acordat tipului de peliculă care ar putea asigura o protecție corespunzătoare condițiilor vitrege de exploatare.

Straturile peliculogene trebuie să fie foarte subțiri, 170-200 μm, dar uniforme, elastice, lucioase, aplicate pe un suport foarte bine pregătit pentru a împiedica pătrunderea agentului chimic sub peliculă.

Pentru situațiile cu fenomene corosive accelerate s-au recomandat protecțiile mixte metal + vopsea, și acolo unde este posibil, fosfatarea suportului înainte de aplicarea sistemului peliculogen de vopsea.

În condițiile cele mai dure de exploatare, sistemele Romflexil au dat rezultate foarte slabe pentru pelicule. Celelalte sisteme folosite, (alchido melaminice, acrilice, epoxidice și perclorvinilice), prezentate în tabelul 4, asigură o protecție corespunzătoare.

Bibliografie

1. MANSFIELD, F., 5th European Symp-on, Corrosion Inhibitors, 1980.
2. POURBAIX, M., Raports Techniques CEBELCOR, **5**, nr. 152a, RT 287a
3. BROWN, P.W. și MARTERS, L., Atmospheric Corrosion, Cap. 3, John Wiley and Sons Inc. New York 1982
4. MAROLD, T. PROTT, Material Performance, martie, 1990, p. 43
5. BURKHARDT, S., European Symp. Corrosion, C. St.B., CEFRA - COR, 13 - 16 nov., 1990
6. *** Documentație privind coroziunea la elementele liniei de contact, ICPTT 1991 și 1992
7. *** Documentație privind coroziunea la podurile metalice, ICPTT, 1992
8. RADOVICI, O., POPESCU, B., DEMETRESCU, I. și GHIȚĂ, F., Conferința Națională de Chimie și Inginerie Chimică, București, IV, oct. 1993, p. 1173
9. DEMETRESCU, I. și GHIȚĂ, F., Revista Căilor Ferate Române, nr. 3, p. 21, 1994

Intrat în redacție: 15 IX 1994

MARIA NICOLA
ADINA NEAGU SIPOŞ

Comportarea la coroziune a oţelului carbon în soluţii acide în prezenţa unor inhibitori de tip derivaţi aminici

C.Z.: 620. 193

This paper presents electrochemical studies (i.e. polarization curves traced under stationary conditions, by potentiostatic technique) regarding the protection activity of two 1,2-disubstituted imidazoline - derivative type inhibitors (both individually and blended) upon OLT 35 steel corrosion in 10% HCl, or 10% H_2SO_4 respectively, media . The protection efficiency in the inhibitors blend presence is increased, reaching under optimum conditions 98% for the hydrochloric and 99,2% for the sulphuric acid.

Utilizarea inhibitorilor de coroziune ca agenţi de frânare a procesului de coroziune este una dintre metodele de protecţie anticorosivă cea mai frecventă. Pentru medii acide cei mai folosiţi sunt inhibitorii organici care acţionând, de regulă, prin chemosorbţie pe suprafaţa metalului, frânează reacţia catodică de coroziune (reducerea ionilor de hidrogen) şi implicit reduc viteza de coroziune [1-3].

În practica decapării metalelor utilizarea inhibitorilor este deseori o cerinţă esenţială pentru evitarea extinderii atacului corosiv asupra metalului. Printre clasele de inhibitori cu eficienţă mărită în coroziunea oţelului în mediu acid derivaţii aminici ocupă un loc important [4-6].

Scopul acestei lucrări l-a constituit studiul comportării la coroziune a oţelului carbon în soluţii de HCl 10% şi H_2SO_4 10% (concentraţie folosită frecvent în decaparea chimică şi electrochimică), în prezenţa a doi inhibitori de tip derivaţi aminici.

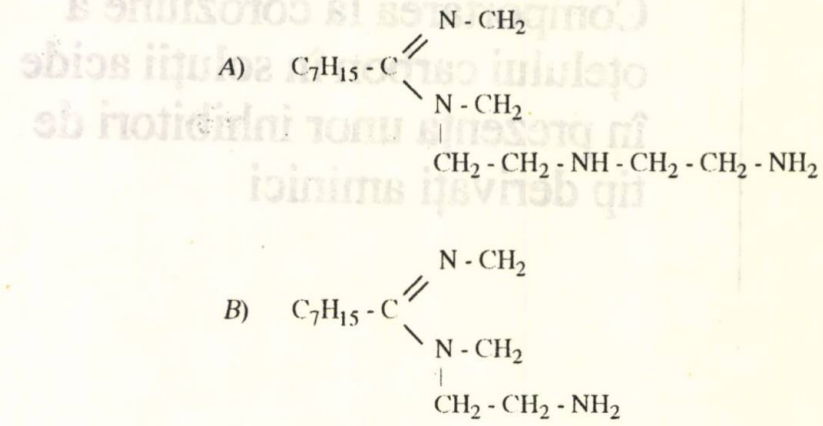
Partea experimentală

Studiul experimental a fost axat pe trasarea curbelor de polarizaţie catodice şi anodice în regim staţionar folosind tehnica potenţiostatică. Potenţialele au fost variate în trepte de 20 mV şi menţinute la valoarea impusă, timp de 5 min., după care s-a înregistrat intensitatea curentului. Celula de polarizaţie compartimentată a avut drept electrozi probe de oţel OLT 35 (C -0,17%, Si < 0,35%, Mn < 0,4%, P<0,05%, S < 0,05%) cu suprafaţa de lucru de 1 cm^2 . Potenţialele au fost măsurate în raport cu electrodul de calomel saturat (ECS).

Prelucrarea electrozilor a fost realizată prin lustruire mecanică, degresare chimică cu sodă calcinată şi spălare cu apă distilată. Soluţiile au fost preparate cu substanţe chimice pure şi apă distilată. Temperatura de lucru: 30 ± 2^0C.

Au fost experimentaţi doi inhibitori de tip derivaţi imidazolinici 1,2 di substituiţi în concentraţii de 0,1 - 0,5 g/l folosiţi atât individual, cât şi în amestec:

Dr. ing. MARIA NICOLA, ing. ADINA NEAGU - SIPOŞ. Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială



Măsurătorile experimentale au urmărit determinarea potențialului și a curentului de coroziune, folosind metoda extrapolării pantelor Tafel [7] și de asemenea determinarea gradului de control catodic în vederea aprecierii mecanismului de inhibare.

Pornind de la curenții de coroziune, i_{cor}, determinați din curbele de polarizație s-au calculat indicii gravimetrici K_g ($K_g = K_e \cdot i_{cor}$, unde K_e = echivalentul electrochimic) și indicii de penetrație, p, ($p = K_g \frac{8,76}{\gamma}$, unde: K_g - în g/m^{2}h, γ - greutatea specifică a metalului, în g/cm^3) cât și eficacitatea inhibitorilor, Z ($Z = \frac{i_{cor} - i_{cor}^{I}}{i_{cor}} \cdot 100\%$, unde - i_{cor} - curentul de coroziune în absența inhibitorului , i_{cor}^{I} - curentul de coroziune în prezența inhibitorului).

Gradele de control catodice s-au calculat pentru o densitate de curent de 50 mA/cm^2 folosind relația: $C_c = \frac{\eta_c}{\eta_c - \eta_a}$ unde: η_c - reprezintă polarizația catodică și η_a - polarizația anodică.

Soluțiile experimentale au fost HCl 10% și H_2SO_4 10% cu conținut de inhibitor *A*, respectiv *B* în concentrație de: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 și 0,5 g/l și de asemenea cu amestecuri de inhibitor *A* + *B*, în concentrație totală de 0,5 g/l. Variantele de amestecuri au fost: A + B = 0,1 + 0,4 ; 0,2 + 0,3 ; 0,3 + 0,2 ; 0,4 + 0,1 g/l.

Rezultate și discuții

Comportarea la coroziune a oțelului OLT 35 în soluție de HCl 10% în absența și în prezența inhibitorului A este relevată de curbele de polarizație prezentate în figura 1 și de parametrii de coroziune redați în tabelul 1.

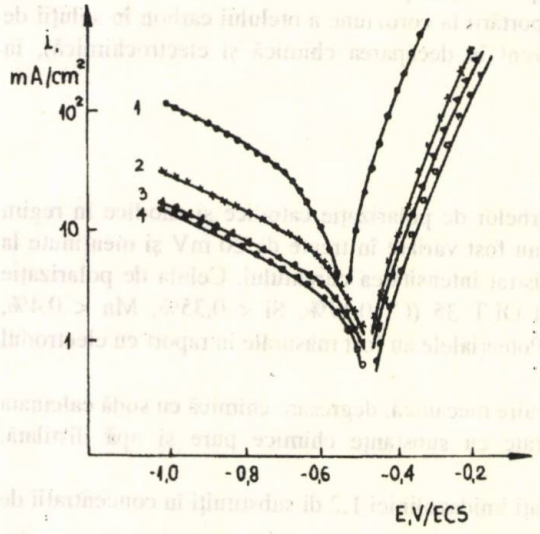


Fig. 1. Curbe de polarizație pentru OLT 35 în HCl 10% + inhibitor *A*. Concentrațiile inhibitorului: *1*(•) -0 ; *2* (x) - 0,2 ; *3* (Δ) - 0,5 ; *4* (o) - o,4 g/l

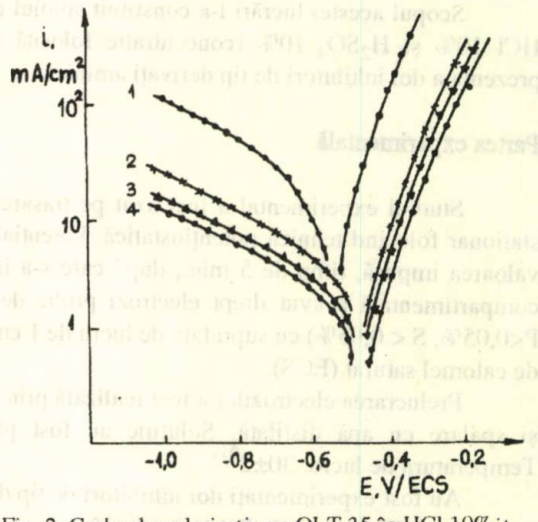


Fig. 2. Curbe de polarizație pe OLT 35 în HCl 10% + inhibitor *B*. Concentrația inhibitorului: *1*(•) - 0 ; *2* (x) - 0,2 ; *3* (Δ) - 0,4 ; *4* (o) - 0,5 g/l

Tabelul 1

PARAMETRII DE COROZIUNE PRIVIND COROZIUNEA OLT 35 ÎN HCl 10% + INHIBITOR A

Nr.	Concentrația inhibitorului, g/l	E_{cor}, V/ECS	i_{cor}, mA/cm^2	K_g, g/m^{2}h	p, mm/an	Eficacitatea, Z, %	Control catodic, C_c, %
1	-	-0,630	9,55	99,7	121,6	-	52
2	0,1	-0,570	2,82	29,5	35,9	70	58
3	0,2	-0,550	2,29	23,9	29,1	76	62
4	0,3	-0,560	1,55	16,2	19,7	83,7	74
5	0,4	-0,550	1,50	16,0	19,5	83,9	76
6	0,5	-0,550	1,66	17,3	21,1	82,6	61

Tabelul 2

PARAMETRII DE COROZIUNE PRIVIND COROZIUNEA OLT 35 ÎN HCl 10% + INHIBITOR B

Nr.	Concentrația inhibitorului, g/l	E_{cor}, V/ECS	i_{cor}, mA/cm^2	K_g, g/m^{2}h	p, mm/an	Eficacitatea, Z, %	Control catodic, C_c, %
1	-	-0,630	9,55	99,7	121,6	-	52
2	0,1	-0,550	2,29	23,9	29,1	75,8	60
3	0,2	-0,550	1,99	20,7	25,2	79,2	64
4	0,3	-0,520	1,82	19,0	23,1	80,9	70
5	0,4	-0,530	1,80	18,8	22,9	81,3	72
6	0,5	-0,560	1,76	18,0	21,9	82,9	65

Tabelul 3

PARAMETRII DE COROZIUNE PRIVIND COROZIUNEA OLT 35 ÎN H_2SO_4 10% + INHIBITOR A

Nr.	Concentrația inhibitorului, g/l	E_{cor}, V/ECS	i_{cor}, mA/cm^2	K_g, g/m^{2}h	p, mm/an	Eficacitatea, Z, %	Control catodic, C_c, %
1	-	-0,570	13,18	137,7	167,9	-	55
2	0,1	-0,540	5,5	57,3	69,9	58	60
3	0,2	-0,510	3,98	41,6	50,7	69	65
4	0,3	-0,540	3,31	34,6	42,2	75	76
5	0,4	-0,530	2,5	26,2	31,9	81	79
6	0,5	-0,540	2,5	26,2	31,9	81	80

Se observă o creștere a eficacității inhibitorului cu creșterea concentrației acestuia, valoarea maximă (Z = 83,9%) obținându-se la 0,4 g/l inhibitor. Creșterea concentrației la 0,5 g/l determină o ușoară scădere a eficacității (la 82,6%).

- Comportarea la coroziune a oțelului OLT 35 în soluție de HCl 10% cu adaos de inhibitor *B* este redată în figura 2 și tabelul 2.

Eficacitatea inhibitorului *B* crește, de asemenea, cu concentrația acestuia, valoarea maximă (Z=82,9%) obținându-se la 0,5 g/l inhibitor.

- Comportarea la coroziune a oțelului OLT 35 în H_2SO_4 10% cu adaos de inhibitor *A* este prezentată în figura 3 și tabelul 3.

Concentrația de inhibitor, pentru care se obține eficacitatea maximă (Z = 81%) este de 0,4 g/l. Creșterea concentrației la 0,5 g/l nu modifică valoarea eficacității.

- Comportarea la coroziune a oțelului OLT 35 în H_2SO_4 10% în prezența inhibitorului B este prezentată în figura 4 și tabelul 4.

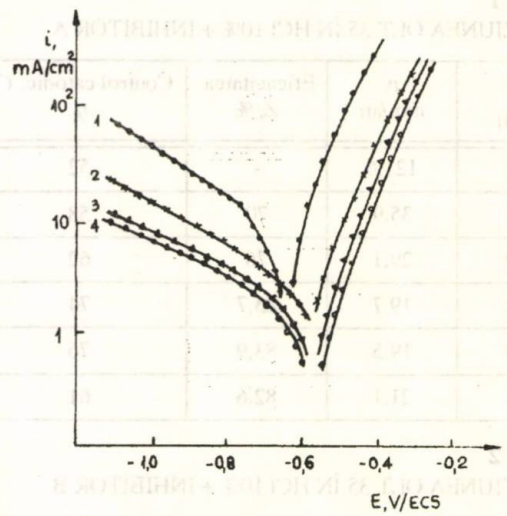


Fig. 3. Curbe de polarizație pe OLT 35 în H_2SO_4 10% + inhibitor *A*. Concentrațiile inhibitorului: *1*(•) - 0 ; *2* (x) - 0,2 ; *3* (Δ) - 0,4 ; *4* (o) - 0,5 g/l

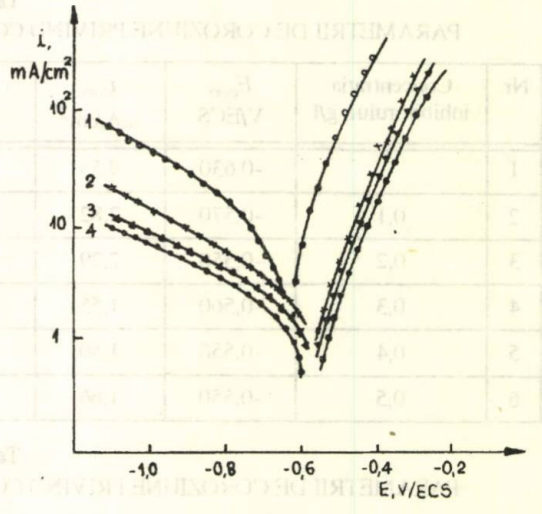


Fig. 4. Curbe de polarizație pe OLT 35 în H_2SO_4 10% + inhibitor *B*. Concentrațiile inhibitorului: *1*(•) - 0 ; *2* (x) - 0,2 ; *3* (Δ) - 0,4 ; *4* (o) - 0,5 g/l

Tabelul 4

PARAMETRII DE COROZIUNE PRIVIND COROZIUNEA OLT 35 ÎN H_2SO_4 10% + INHIBITOR B

Nr.	Concentrația inhibitorului, g/l	E_{cor}, V/ECS	i_{cor}, mA/cm^2	K_g, g/m^{2}h	p, mm/an	Eficacitatea, Z, %	Control catodic, C_c, %
1	-	-0,570	13,18	137,7	167,9	-	55
2	0,1	-0,530	6,31	65,9	80,3	52	65
3	0,2	-0,520	2,7	28,1	34,2	79	72
4	0,3	-0,530	2,4	25,0	30,5	82	83
5	0,4	-0,530	1,9	20,9	25,4	85	80
6	0,5	-0,535	1,7	18,7	22,8	87	83

Tabelul 5

PARAMETRII DE COROZIUNE PRIVIND COROZIUNEA OLT 35 ÎN HCl 10%+AMESTEC DE INHIBITORI (A+B)

Nr.	Concentrația inhibitorului, g/l		E_{cor}, V/ECS	i_{cor}, mA/cm^2	K_g, g/m^{2}h	p, mm/an	Eficacitatea, Z, %	Control catodic, C_c, %
	A	*B*						
1	-	-	-0,630	9,55	99,7	121,6	-	52
2	0,1	0,4	-0,540	0,63	6,5	7,93	93	67
3	0,2	0,3	-0,550	0,39	4,1	5,0	96	76
4	0,3	0,2	-0,550	0,14	1,5	1,83	98	85
5	0,4	0,1	-0,560	0,42	4,3	5,24	95,6	80

Concentrația optimă de inhibitor pentru soluția de H_2SO4 10% + inhibitor B este de 0,5 g/l, pentru care se obține o eficacitate de 87%.

- Comportarea la coroziune a oțelului OLT 35 în HCl 10% în prezența amestecului de inhibitori (*A*+ *B*) este prezentată în figura 5 și tabelul 5.

Amestecul optim de inhibitor este de 0,3 g/l inhibitor *A* + 0,2 g/l inhibitor *B* pentru care eficacitatea este de 98%.

- Comportarea la coroziune a oțelului OLT 35 în H_2SO_4 în prezența amestecului de inhibitori (*A*+*B*) este redată în figura 6 și tabelul 6.

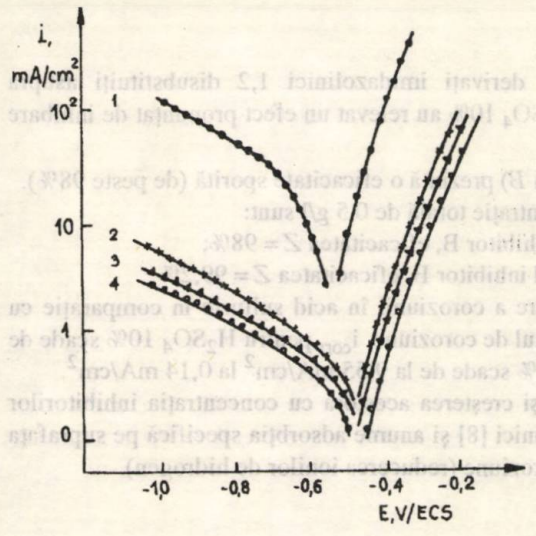


Fig. 5. Curbe de polarizație pe OLT 35 în HCl 10% + amestec de inhibitori (*A* + *B*). Concentrațiile inhibitorilor: *1* (•) - 0; *2* (x) - 0,1 + 0,4; *3* (Δ) - 0,4 + 0,1; *4* (o) - 0,3 + 0,2 g/l

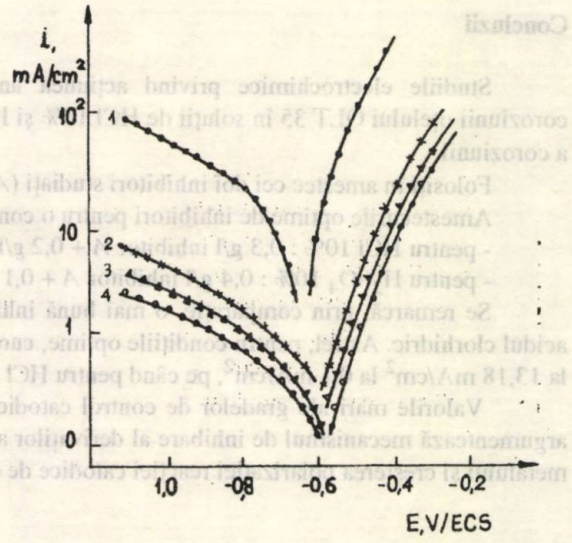


Fig. 6. Curbe de polarizație pe OLT 35 în H_2SO_4 10% + amestec de inhibitori (A + B). Concentrațiile de inhibitori: *1* (•) 0; *2* (x) - 0,2 + 0,3; *3* (Δ) - 0,1 + 0,4; *4* (o) - 0,4 + 0,1 g/l

Tabelul 6

PARAMETRII DE COROZIUNE PRIVIND COROZIUNEA OLT 35 ÎN H_2SO_4 10% + AMESTEC DE INHIBITORI (A + B)

Nr.	Concentrația inhibitorului, g/l		E_{cor}, V/ECS	i_{cor}, mA/cm²	K_g, g/m²h	p, mm/an	Eficacitatea, Z, %	Control catodic, C_c, %
	A	*B*						
1	-	-	-0,570	13,18	137,7	167,9	-	55
2	0,1	0,4	-0,530	0,48	4,9	5,97	96	69
3	0,2	0,3	-0,520	0,42	4,3	5,24	96,8	76
4	0,3	0,2	-0,520	0,25	2,6	3,17	98	80
5	0,4	0,1	-0,530	0,1	1,04	1,26	99,2	84

Amestecul optim de inhibitor pentru soluția de H_2SO_4 10% este de 0,4 g/l inhibitor A + 0,1 g/l inhibitor B, pentru care eficacitatea este de 99,2%.

Prezența inhibitorilor, atât individual cât și în amestec, în soluțiile studiate, determină o ușoară pozitivare a potențialelor de coroziune, E_{cor}; astfel, pentru soluția de acid clorhidric, de la -– 0,630 V/ECS la maxim –0,540 V/ECS, iar pentru soluția de acid sulfuric de la –0,570 V/ECS, la –0,520 V/ECS, în ambele situații potențialul rămânând în zona activă de dizolvare a metalului.

Curenții de coroziune, i_{cor} (și implicit K_g și p) prezintă micșorări însemnate în prezența inhibitorilor. Pentru HCl 10%, cea mai mare reducere a curentului de coroziune se obține în prezența amestecului de inhibitori ($A + B = 0,3 + 0,2$ g/l): de la 9,55 mA/cm² la 0,14 mA/cm². Pentru H_2SO_4 10%, scăderea cea mai mare a curentului de coroziune se obține pentru amestecul $A + B = 0,4 + 0,1$ g/l și anume de la 13,18 mA/cm² la 0,1 mA/cm².

Calcularea gradelor de control catodice pentru toate soluțiile studiate a relevat faptul că acestea cresc în prezența inhibitorilor, ceea ce denotă că inhibitorii folosiți frânează reacția catodică de coroziune (reducerea ionilor de hidrogen). Creșterea polarizației acestei reacții este determinată de adsorbția specifică a inhibitorilor pe suprafața metalului. Se acceptă deseori [8] că derivații aminici acționează în două etape: o primă etapă de deshidratare a suprafeței metalice și o a doua de formare a peliculei de adsorbție ce încetinește degajarea hidrogenului.

Concluzii

Studiile electrochimice privind acțiunea unor derivați imidazolinici 1,2 disubstituiți asupra coroziunii oțelului OLT 35 în soluții de HCl 10% și H_2SO_4 10% au relevat un efect pronunțat de inhibare a coroziunii.

Folosiți în amestec cei doi inhibitori studiați (*A* și *B*) prezintă o eficacitate sporită (de peste 98%).

Amestecurile optime de inhibitori pentru o concentrație totală de 0,5 g/l sunt:

- pentru HCl 10% : 0,3 g/l inhibitor *A* + 0,2 g/l inhibitor B, eficacitatea $Z = 98\%$;
- pentru H_2SO_4 10% : 0,4 g/l inhibitor *A* + 0,1 g/l inhibitor B, eficacitatea $Z = 99,2\%$.

Se remarcă, prin comparație, o mai bună inhibare a coroziunii în acid sulfuric în comparație cu acidul clorhidric. Astfel, pentru condițiile optime, curentul de coroziune, i_{cor}, pentru H_2SO_4 10% scade de la 13,18 mA/cm^2 la 0,1 mA/cm^2, pe când pentru HCl 10% scade de la 9,55 mA/cm^2 la 0,14 mA/cm^2.

Valorile mari ale gradelor de control catodice și creșterea acestora cu concentrația inhibitorilor argumentează mecanismul de inhibare al derivaților aminici [8] și anume adsorbția specifică pe suprafața metalului și creșterea polarizației reacției catodice de coroziune (reducerea ionilor de hidrogen).

Bibliografie

1. FONTANA, M.C., "Corrosion Engineering", McGraw Hill Book Company, Singapore, 1987
2. LUPU, A., CONSTANTINESCU, M. și DRIMUȘ, I., "Inhibitori de coroziune pentru protecția metalelor", Ed. Tehnică, București, 1983
3. ONICIU, L., "Coroziunea metalelor. Aspecte fundamentale și protecție anticorozivă", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1986
4. BROWN, B.F., Corrosion, **26**, nr. 2, 1970, p. 249
5. PADOBAEV, N.J., GASPARIAN, E.D. și GRIGORIAN, I.G., J.Priclad.Him., **46**, nr.2, 1973, p. 316
6. CREȚU, S., VIȘAN, S. și MOISESCU, R., Conferința Națională de Chinie, București, 1993, p. 1225
7. BARD, J.A. și FAULKNER R.L., Electrochem.Methods Fundamental and Application, Ed. J.Wiley and Sons, New York, 1980
8. SHREIR, L.L., "Corrosion", I, Londra, 1963

Intrat în redacție: 7 II 1994

BIOTEHNOLOGIE

Compuşi para chinometanici (V)

Biochimia compuşilor *p*QM-ice constituie, desigur, un capitol delicat, însă de viitor, al biochimiei vegetale. Posibilele implicaţii ale acestui metabolism în chestiunile de fitopaleobiochimie şi de taxonomie biochimică sunt, indiscutabil, de natură să mărească interesul pentru acest domeniu atât de important al biochimiei. Există totuşi un punct de vedere din care această chestiune, a metabolismului compuşilor *p*QM-ici, merită un plus de atenţie. Acest punct de vedere aparţine biotehnologiei. Spunând biotehnologie avem în vedere sensul superior al acestui termen i.e. acela de ştiinţă (pe care insistăm în a-l delimita de acela de biotehnică prin care se înţeleg aplicaţiile tehnologice ale principiilor ştiinţifice ale biotehnologiei). În sensul acestui punct de vedere, şi fără ca aceasta să constituie o revendicare de obiect a vreunei alte ştiinţe, biotehnologia ca ştiinţă are în aria sa primordială de preocupări şi studiul mecanismelor reacţiilor chimice în biosisteme în calitatea acestor mecanisme de imagine reflectată a concepţiei autostructuratoare a biosistemului. Desigur în această situaţie interferenţa cu biochimia, sau mai larg, dar mai exact vorbind, cu chimia, constituie o realitate incontestabilă. După cum tot incontestabil este şi faptul că joncţiunea cu principiile chimiei capătă în aceste circumstanţe un caracter manifest generalizator şi care angajează incontestabil şi aspectele mai rafinate de filozofie a respectivelor ştiinţe.

Tocmai din acest motiv aceste interferenţe, la nivelul principiilor, este mai corect să fie considerate drept un proces natural de confluenţă spre generalizările mai cuprinzătoare ale ştiinţelor naturii şi în general ale filozofiei. Este foarte adevărat faptul că studierea biosistemelor în absenţa metodelor şi principiilor chimiei organice în mod mai vizibil şi mai apoi ale biochimiei (cu expresie specializată a chimiei) nu ar conduce la rezultatele care au fost deja cunoscute. Există însă în etapa actuală o serie de cunoştinţe care impun în mod aproape involuntar anumite comparaţii. Este în primul rând vorba de structurile chimice angajate în edificarea biosistemelor şi apoi despre mecanismele prin care aceşti compuşi se formează şi se transformă. Problema de fond constă în existenţa unui paralelism între metodele chimiei clasice şi cele ale chimiei biosistemelor aşa cum sunt ele practicate în procesele metabolice. Reflectând concepţii diferite asupra structurilor asupra cărora operează, cele două tipuri de metode constituie un tandem de tipul binecunoscut în practica chimică sub numele de probă şi martor. În această situaţie procedeele naturale sunt de natură să constituie într-un anumit fel verificarea practică a concepţiilor noastre în raport cu cele ale, să spunem, naturii. Din punct de vedere teoretic această paralelă este de o importanţă care nu mai este necesar să fie subliniată deoarece este, credem, evidentă. Există însă şi un alt aspect mai puţin teoretic. Practicarea unor asemenea observaţii paralele antrenează, în mod aproape involuntar, o anumită consecinţă practică (şi care evident cade în domeniul biotehnologiei). Este vorba de practicarea în sinteza chimică (organică, de exemplu) a acelor metode pe care biosistemele deja le-au brevetat. Este cu atât mai interesantă o asemenea posibilitate pentru situaţiile ceva mai particulare, cum este cazul sistemelor *p*QM-ice. În această privinţă credem că revenirea la chestiunea biosintezei fenantrenului constituie un exemplu pe deplin ilustrativ. Aşa cum arătam în acel loc [1] se dovedea posibilitatea formării unei structuri de tip fenantrenic prin intermediul unor structuri *p*QM-ice. Cazul este cu atât mai interesant cu cât este vorba despre o depăşire a cadrului metabolismului ternar (C, H, O) şi totodată o trecere în cadrul metabolismului cuaternar (C, H, O, N) însă totuşi la începuturile acestuia. Am putea spune chiar că ne găsim în faţa unui cert pas evolutiv, materializat prin împingerea derivaţilor stilbenici şi dihidrostilbenici spre structurile fenantrenice. Considerând această situaţie şi privind spre domeniul atât de înrudit al chimiei organice facem presupunerea existenţei posibilităţii (ca şi în procesele biochimice amintite) ca cele trei stilbenchinone, formate din difenolii corespunzători, să se izomerizeze printr-un proces de oxidoreducere intramoleculare (disproporţionare) conducând la formarea difenolilor corespunzători ai fenantrenului, aşa cum se poate observa din figura 1.

Asemenea proces, aşa cum se poate observa din figură, comportă în toate cele trei situaţii un proces dublu de migrare a unui atom de H de la nucleu la atomul de oxigen chinonic. În cazul a două dintre stilbenchinone (care sunt derivaţi *p*QM-ici propriu-ziși) aceste migrări sunt chiar trananulare (poziţia pară a grupei chinonice în raport cu atomul de carbon la al cărui nivel are loc dehidrogenarea ciclizantă). Nu este de asemenea exclusă nici posibilitatea folosirii unor asemenea compuşi ca

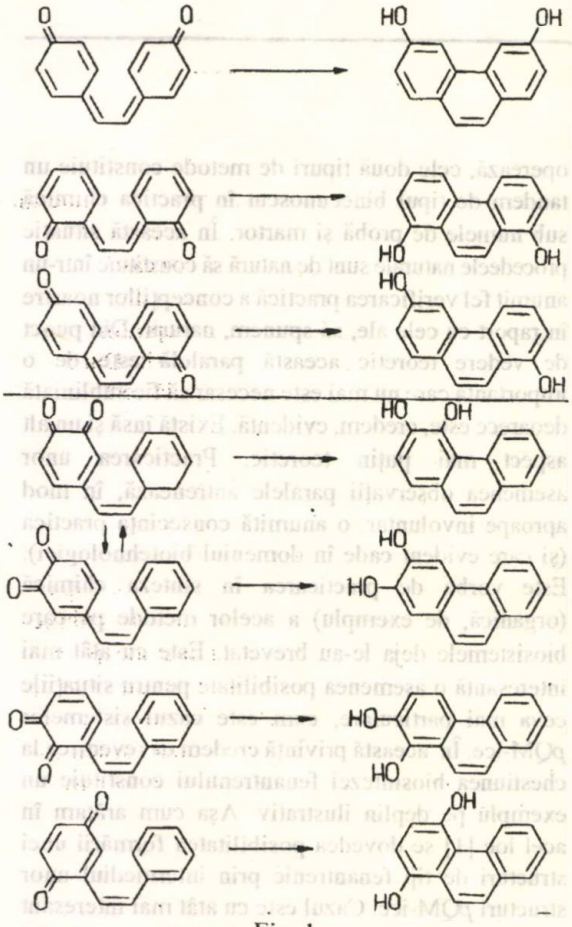


Fig. 1

agenți dehidrogenanți dată fiind marea lor reactivitate. Desigur asemenea procese, pe care le credem extrem de probabile, ar putea sugera printr-o anumită analogie și posibilitatea unor oxidoreduceri ciclizante ale unor stilben-chinone ale căror structuri nu au caracter *o*-QM-ic sau *p*-QM-ic datorită caracterului lor asimetric (structură chinonică propriu-zisă repartizată numai unuia din cele două inele stilbenice). Deși nu considerăm exclusă o asemenea posibilitate, avem convingerea că ea este totuși mult mai redusă și în nici un caz nu se pune problema concurenței față de facilitățile de mecanism de reacție oferite de sistemele QM-ice. Totuși, din motive de tratare corectă a chestiunii, în figura 1 sunt menționate și aceste situații, chiar cu riscul de a ne îndepărta întrucâtva de la subiectul strict al discuției noastre, dar și cu speranța că va fi vizibilă diferența dintre cele două tipuri de procese redox intramoleculare. Credem că între ele există o diferență de energie de activare care favorizează producerea primelor. Dar în afara posibilelor mecanisme de reacție în chimia organică (cea clasică, adică abiogenă) este destul de probabil că structurile *p*QM-ice să joace încă roluri destul de mari în sintezele unor structuri chimice din cadrul biosistemelor. Aceasta este în primul rând o chestiune de potențial informațional al respectivelor biosisteme și angajează în mod cert unele chestiuni cum ar fi acelea ale arhetipului structural și ale finalității sintetice. O excelentă ilustrare a acestor chestiuni o constituie, fără discuție, cazul antocianilor în a căror structură avem convingerea că trebuiesc găsite elementele unei ample utilizări ale structurilor *p*QM-ice. Ilustrarea acestei situații este schițată în figura 2.

Compușii din figura 2 sunt, în ordinea prezentării lor: (I) - o catehină (catehina sau epicatehina); (II) - un proantocian (procianidină); (III) - un antocian (cianidină) și (IV) - un hidroxi-antocian sau mai exact o izo-hidroxi-flavonă (în forma antocianică, adică în cazul în speță quercitină). Așa cum se poate observa cu ușurință, cei patru compuși se plasează în lungul unei căi (teoretice) oxidative. Radicalul R din structurile acestor patru compuși este în mod curent un zahar (atașat printr-un proces glicolizant) dar se cunosc și alți radicali, existând principiul general al derivatizării la acest nivel. Asupra rațiunii acestui proces vom reveni. Pentru moment ne permitem observația că între cei patru compuși există o anumită simetrie redox în sensul că perechile (I) - (III) și (II) - (IV) sugerează planuri structurale comune separate doar prin nivelurile de oxidare a structurii piranice.

Aceasta este o chestiune de tipar unic sau, altfel spus, de arhetip și de cale de evoluție a lui. În această privință lucrurile admit o conexiune cu adevărat spectaculoasă cu structura dracorubinei - (V) în care coexistă atât structura oxidată cât și cea redusă [2]. Cazul este cu atât mai interesant cu cât structura piranică este cu totul lipsită de substituenți hidroxilici care sugerează în opinia noastră o etapă evolutivă deosebită de timpurie. În același sens converg (credem noi) și absența grupelor - OH fenolice de la radicalii fenil ai ambelor părți ale moleculei biodimerului (i.e. partea oxidată și partea redusă). Este, credem, suficient de vizibil faptul că adiția unei molecule de HCl la partea oxidată a moleculei (și anume protonul la atomul de O al grupei CO iar Cl^- la atomul de oxigen eteric al ciclului piranic) va conduce la formarea unei structuri propriu-zise de tip antocianic. Asupra mecanismului adiției vom reveni la discutarea unor aspecte structurale ale antocianilor. Revenind însă la problema perechilor de compuși vom observa faptul că în cazul perechii (II) -(IV) există un amplasament particular al grupelor OH care permite realizarea a două L_H în consens (adică având același sens fizic), formându-se în acest fel un sistem de două cicluri chelatice. În acest fel are loc o

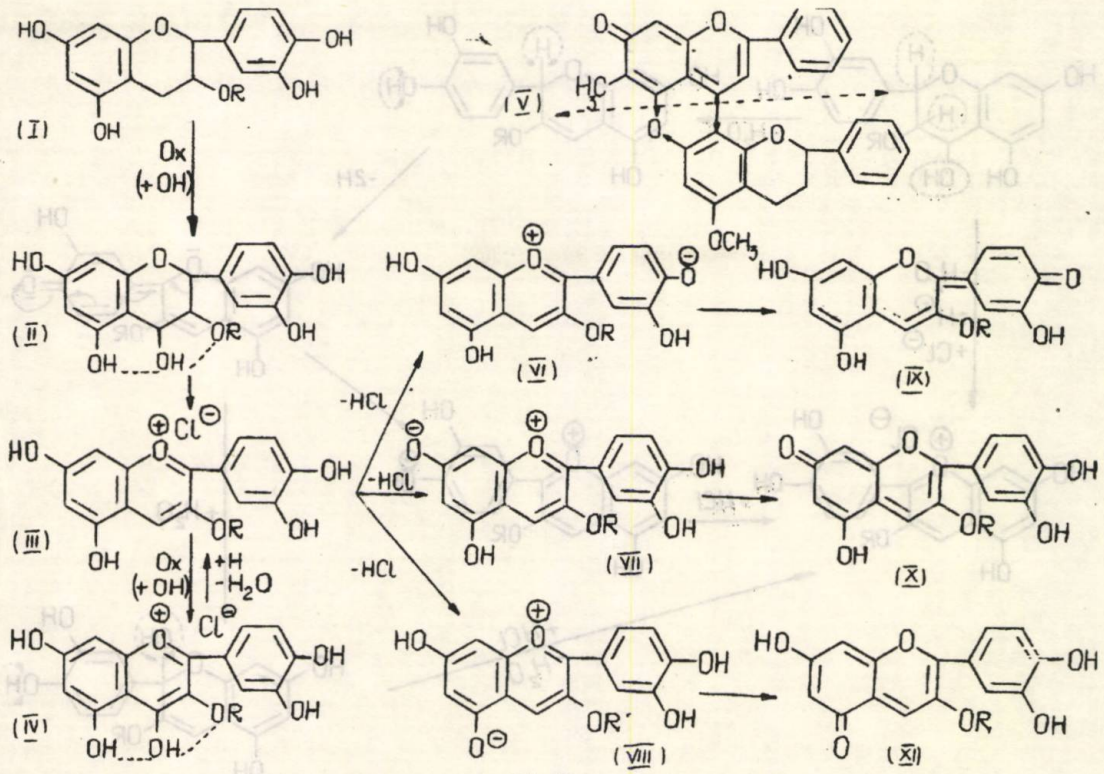


Fig. 2

stabilizare a structurii moleculei printr-un efect pe care noi îl numim efect de stabilizare chelatică de tip coroană deoarece structura dobândeşte în acest fel o coroană de structuri ciclice chelatice. Depăşind pentru moment chestiunea sensului derivatizării grupei -OH din poziţia 3, ne vom permite să atragem atenţia asupra unor elemente structurale caracteristice ale antocianilor. Este vorba de posibilitatea eliminării unei molecule de HCl (fără discuţie că în condiţii de alcalinitate) a cărei consecinţă ar fi formarea unor structuri amfionice de tipul (VI), (VII) şi (VIII). Aceste structuri au trăsătura deosebit de interesantă că sunt izomere cu alte structuri în care se pot recunoaşte cu multă uşurinţă structuri de tip QM-ic. Astfel structura (IX) este una tipic *p*QM-ică, structura (X) este şi ea *p*QM-ică, iar structura (XI) este *o* QM-ică. Existenţa acestor posibilităţi de izomerizare este deosebit de importantă în sensul că exprimă un potenţial informaţional intrinsec deosebit de ridicat dar în acelaşi timp deschide şi perspectiva înţelegerii anumitor posibilităţi biosintetice în care sunt implicate structurile QM-ice. În privinţa structurii (IX) se cunoaşte faptul că ea apare în condiţiile menţionate de noi [3]. Asupra structurii (X) facem precizarea că ea apare nu numai în dracorubină (o adevărată combinaţie dimerică amintind chinhidronele intramoleculare, mai ales dacă am considera etapa dimerizării în care legătura eterică încă nu apăruse prin eliminarea apei între cele două grupe -OH fenolice, din poziţia 5 a unităţii "chinonice" - adică oxidate şi din poziţia 7 a unităţii "hidrochinonice" - adică reduse).

Ceva mai mult această structură există în mod independent şi sub forma a încă doi compuşi: dracorodina şi carajurina [4], cele două substanţe fiind sintetizate de doi taxoni suficient de diferiţi între ei. În fine cea de a treia structură - structură (XI) este demonstrată de un proces chimic deja menţionat (cunoscut în chimia organică sub numele de metilarea nucleară) şi care constituie totodată şi o ilustrare a proprietăţilor fluoroglucinice ale acestui sistem chimic. Existenţa acestor posibilităţi de izomerizare, ale căror dovezi de existenţă au fost comentate mai sus, sugerează în mod insistent necesitatea ca în biosinteză şi în proprietăţile biochimice ale acestor compuşi (antocianii) structurile de tip pQM-ic să joace un rol foarte important. Datorită acestui fapt credem că în procesul trecerii de la proantocian la antocian există şi o etapă în care intervine formarea unei asemenea structuri. Acest drum este sugerat în figura 3.

Indiferent cum ar fi conceput procesul formării antocianilor din proantociani, existenţa unei legături duble între atomii de carbon 3 şi 4 ai ciclului piranic nu numai că sugerează dar şi constituie (prin însăşi existenţa sa) o demonstraţie a unui proces de eliminare a unei molecule de apă între gruparea -OH alcoolică a atomului de carbon 3 şi atomul de hidrogen al atomului de carbon 4.

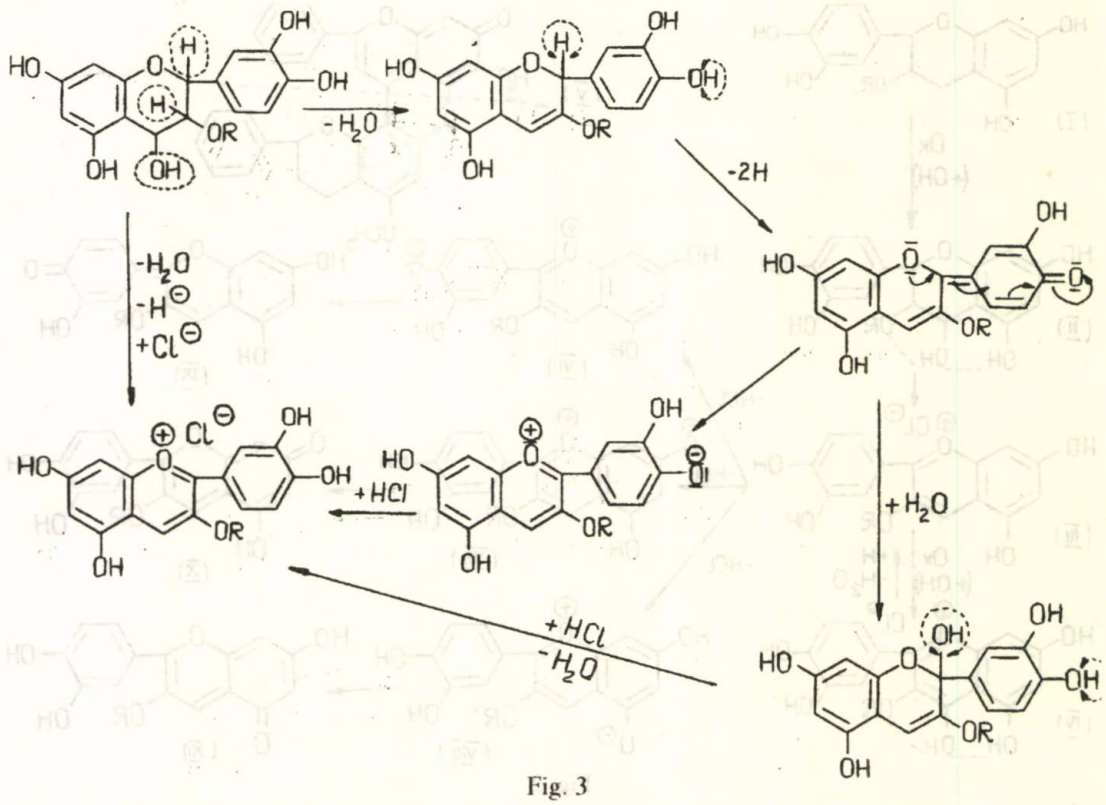


Fig. 3

Acest proces nu este însă unul întâmplător şi afirmăm în mod ferm că reprezintă un proces vizibil de opţiune faţă de reacţia inversă (-OH la carbon 3 şi H la carbon 4). În acest fel se optează pentru structura antocianică faţă de cea flavonică. Această eliminare constituie un exemplu de proces dirijat prin derivativizare selectivă aşa cum reiese din figura 1 în care catehina- (I), procianidina- (II), cianidina- (III) şi izo-quercetina- (IV) au toate gruparea -OH din poziţia 3 transformată într-un derivat. Generalitatea acestui principiu al derivativizării grupei alcoolice (fenolice) -OH din poziţia 3 reiese cu multă claritate din faptul că în cazul catehinei atomul de H al grupei -OH este înlocuit prin acid galic sau un zahar. În cazul procianidinei ca şi al cianidinei atomul de H este înlocuit printr-o moleculă de zahăr astfel încât eliminarea grupei -OH din poziţia 3 devine în cazul proantocianului un fenomen exclus. Putem conchide că derivativizarea grupei -OH din poziţia 3 este un proces interdictiv care determină eliminarea preferenţială a apei. De altfel gruparea -OH din poziţia 3 este de foarte multe ori, în cazul flavonelor, derivativizată. În această situaţie grupele care substituie atomul de H oxidrilic sunt extrem de variate (-CH_3, -SO_3K, zaharuri etc.) astfel încât această varietate se constituie şi ea într-un argument al generalităţii principiului substituirii grupei -OH din poziţia 3. De fapt în cazul flavonolilor (care în mediu acid adoptă o structură de tip antocianic, i.e. sărurile de flavilin) gruparea -OH din poziţia 4 este eliminată pe calea reducerii (în laborator se practică varianta reducerii cu Mg şi HCl în metanol apos). Astfel încât, revenind la cursul sintezei antocianilor din proantociani credem că în temeiul celor arătate mai sus putem afirma că prima etapă a procesului este formarea legăturii duble C=C între atomii 3 şi 4 ai ciclului piranic. Următoarea etapă (şi de fapt cea hotărâtoare în concepţia noastră) ar fi eliminarea a doi atomi de hidrogen din sistemul dat. Aceşti atomi ar fi cel de la atomul de carbon numărul 2 (adică cel care închide ciclul în mod eteric) şi cel de la gruparea -OH fenolică din poziţia 4'. O asemenea oxidare dehidrogenantă ar conduce la formarea unei structuri *p*QM-ice (în cazul de faţă stabilizată prin L_H, care ar închide un ciclu chelatic între grupările vecine -OH fenolică şi C=O chinonică). În mod teoretic o asemenea dehidrogenare ar putea avea loc prin scoaterea din poziţia 2 a unui ion hidrură -H^-, iar de la gruparea -OH fenolică din poziţia 4' a unui proton H^+. Desigur acest cuplaj H^+/H^- ar putea să pară oarecum surprinzător şi în mod cert el va necesita precizări ulterioare de mecanism de reacţie. Totuşi, în sprijinul unei asemenea desfăşurări a reacţiei, aducem argumentul indirect al mecanismelor de reacţie dehidrogenante la care să participe drept cofactor NAD şi NADP şi care după cum este bine cunoscut [5] extrag perechea de atomi

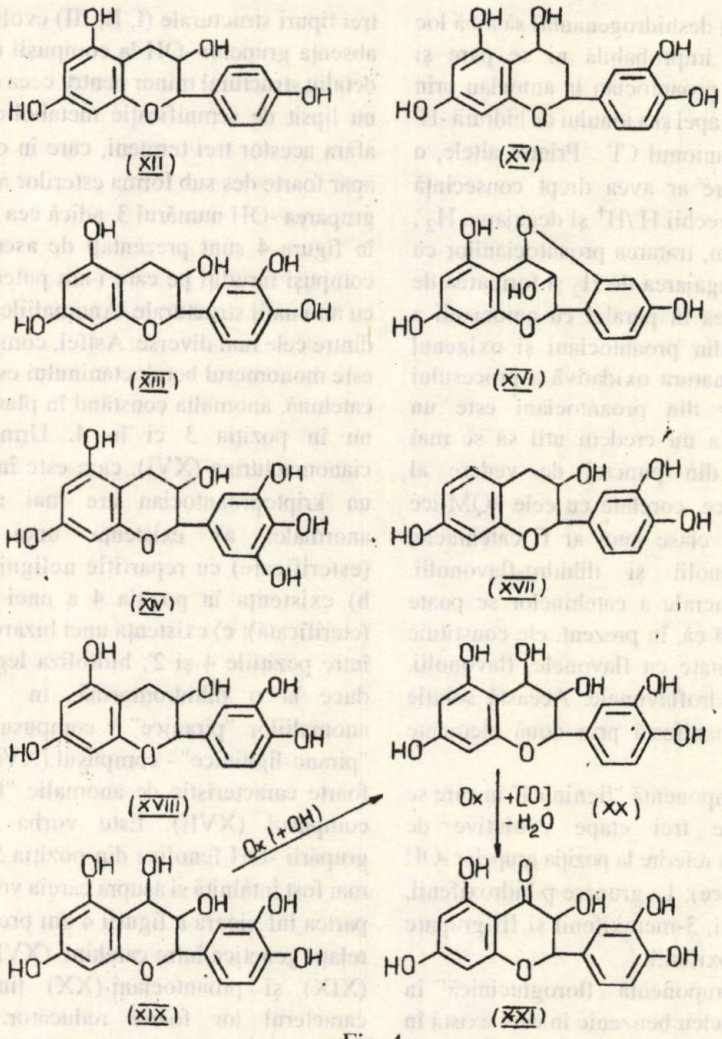


Fig. 4

de H sub forma H^+/H^-. Prin aceasta nu afirmăm că în mod neapărat procesul ar decurge prin acest intermediar, însă invocând precedentul atragem atenţia asupra posibilităţii ca procesul să decurgă şi astfel. Desigur nu este exclusă nici eliminarea atomilor de H prin intermediul altor cofactori (deşi personal avem serioase rezerve asupra participării unor cofactori de tip FAD). Oricum problema necesită şi considerarea aspectului evolutiv al mecanismului de reacţie ceea ce implică şi anumite consideraţii filetice (adică de taxonomie şi implicit şi de taxonomie biochimică). De asemenea, asemenea mecanism de reacţie ar fi într-un deplin acord cu caracterul chimic reducător al proantocianilor. Din această etapă, problema formării structurii antocianice devine una de electromerie, căci un simplu proces de redistribuire a electronilor va conduce la formarea structurii amfionice prin care se iese din starea de compus pQM-ic (deosebit de reactiv). Desigur nu poate fi exclusă nici adiţia apei la structura pQM-ică, dar vom observa că un asemenea proces va conduce la formarea unei pseudobaze de la care drumul spre structura antocianică este foarte scurt şi trece prin eliminarea unei molecule de apă între pseudobază şi HCl, după cum de la amfion la antocian trecerea se face tot prin HCl (numai că prin adiţia acestuia). Nu este exclusă nici izomerizarea amfionului cu deplasarea sarcinii negative la atomii de oxigen din poziţiile 7 sau 5. O asemenea chestiune nu poate avea decât o importanţă secundară şi determinarea unui asemenea curs al reacţiei ar putea fi desigur numai urmarea unei anumite structuri particulare a respectivului antocian. În acest sens prezenţa sarcinii la atomul de oxigen din poziţia 7 pare plauzibilă dacă avem în vedere structurile dracorobinei, dracorodinei şi carajurinei, nefiind exclusă nici posibilitatea ca acest intermediar să fi fost utilizat în etapele mai timpurii ale sintezei, iar acum abandonat sau mai puţin întrebuinţat. Revenind însă la cursul general al acestei biosinteze, deşi nu excludem posibilitatea, ni se pare totuşi destul de puţin probabil ca cele două

etape (deshidratantă şi deshidrogenantă) să aibă loc simultan, după cum improbabilă ni se pare şi trecerea directă de la proantocian la antocian prin eliminarea simultană a apei şi a ionului de hidrură $-H^-$ şi înlocuirea sa prin anionul Cl^-. Printre altele, o asemenea transformare ar avea drept consecinţă formarea iniţială a perechii H^-/H^+ şi degajarea H_2, ori din câte cunoaştem, tratarea proantocianilor cu HCl nu conduce la degajarea de H_2 şi formarea de antociani sau formarea în paralel cu antocianii a apei cu hidrogenul din proantociani şi oxigenul atmosferic. Oricum, natura oxidativă a procesului formării antocianilor din proantociani este un element asupra căruia nu credem util să se mai insiste. Interesante din punctul de vedere al structurilor antocianice, corelate cu cele *p*QM-ice sunt structurile unor clase cum ar fi catehinele, proantocianii, flavonolii şi dihidro-flavonolii. Asupra structurii generale a catehinelor se poate face remarca generală că, în prezent, ele constituie o soluţie de continuitate cu flavonele, flavonolii, proantocianii şi dehidroflavonele. Această soluţie de continuitate se manifestă prin două elemente (componente):

1.Există o componentă "ligninică" în care se recunosc toate cele trei etape evolutive de hidroxilare (inclusiv cu referire la poziţia grupelor -OH fenolice sau metoxilice): I - grupare p hidroxifenil, II - grupare-4-hidroxi, 3-metoxifenil şi III grupare 4-hidroxi, 3,5-dimetoxifenil.

2.Există o componentă "floroglucinică" în care se găseşte un nucleu benzenic în care există în poziţiile 1, 3, 5-grupe-OH cu minim una funcţionalizată (formarea ciclului piranic). Aceste elemente se găsesc redate în figura 4.

Compuşii din figura 4 sunt în ordinea prezentărilor: (XII)-epiafzelechina (din lemnul de Afzelia); (XIII)-catehina (din extractele de Accacia catechu); (XIV)-epigalocatehina (din frunzele de ceai verde japonez şi taivanez); (XV)-monomerul de hemloc-tanin (din coajă de Tsuga canadensis); (XVI)-cianomaclurina (din Atrocarpus integrifolia); (XVII)-quebrachocatechina (din taninul extras din lemnul de Quebracha colorado); (XVIII)-epicatehina; (XIX)-izocatehina; (XX)-procianidina şi (XXI)-taxifolina. După cum se poate observa compuşii (XII), (XIII) şi (XIV) formează o serie a catehinelor normale în care se constată existenţa unei componente floroglucinice cu structură normală (şi din acest punct de vedere se poate vorbi despre o soluţie structurală de continuitate, aşa cum avansam formularea mai sus). Ceea ce este caracteristic şi de asemenea constituie un element structural normal, este faptul că cei trei termeni corespund prin componenta ligninică celor trei tipuri structurale (I, II, III) evolutive, mai puţin absenţa grupelor -OH la compuşii (XIII) şi (XIV), detaliu structural minor pentru ceea ce urmărim (dar nu lipsit de semnificaţie metabolică generală). În afara acestor trei termeni, care în condiţii naturale apar foarte des sub forma esterilor acidului galic (la gruparea -OH numărul 3, adică cea din heterociclu) în figura 4 sunt prezentaţi de asemenea încă trei compuşi înruditi pe care i-am putea numi catehine cu anomalii structurale. Anomaliile structurale sunt dintre cele mai diverse. Astfel, compusul (XV) care este monomerul hemloctaninului este de fapt o izo-catehină, anomalia constând în plasarea grupei OH nu în poziţia 3 ci în 4. Următorul compus, cianomaclurina-(XVI), care este în acelaşi timp şi un kriptoproantocian are mai multe elemente anormale: a) existenţa unei grupări -OH (esterificate) cu repartiţie neligninică (adică 2'); b) existenţa în poziţia 4 a unei noi grupe -OH (eterificată); c) existenţa unei bizare legături eterice între poziţiile 4 şi 2', hidroliza legăturii eterice ar duce la o dihidromorină. În fine, în afara anomaliilor "piranice" - compusul (XV), a celor "pirano-ligninice" - compusul (XVI) există şi un tip foarte caracteristic de anomalie "floroglucinică" - compusul (XVII). Este vorba despre absenţa grupării -OH fenolice din poziţia 5, situaţie care a mai fost întâlnită şi asupra căreia vom mai reveni. În partea inferioară a figurii 4 am prezentat posibilele relaţii genetice între catehine-(XVIII), izocatehine-(XIX) şi proantociani-(XX) ţinând seama de caracterul lor foarte reducător. De asemenea subliniem posibilitatea conversiei acestora din urmă (proantocianii) în compuşi de tipul dracorodinei şi dracorubinei, pe care unui proces deshidratant (între atomul de la gruparea -OH fenolică din poziţia 7 şi gruparea -OH alcoolică din poziţia 4), care poate continua şi cu gruparea -OH alcoolică din poziţia 3 şi atomul de H din poziţia 2 (ajungându-se astfel la o structură de tip *p*QM-ic). În fine, am avut în vedere conversia la dihidro flavonol-(XXI), compus deosebit de interesant prin multiplele posibilităţi de conversie: a) prin oxidare dehidrogenantă, la flavonol; b) prin deshidratare, la flavonă; c) prin reducere hidrogenantă, la proantocian; d) prin izomerizare prototropă (atomul de H al grupei OH fenolice din poziţia 7 la atomul de oxigen din poziţia 4, cu formarea unei structuri *p*QM-ice stabilizată printr-un efect chelatinizant de tip "coroană" (-OH, nr. 3→ -OH, nr. 4→ -OH, nr.5 şi viceversa). Desigur şi acest ultim compus ar putea face obiectul unei deshidratări (-OH nr. 3 şi atomul de H nr. 2). Compusul rezultat, un izoantocian, se va putea transforma extrem de uşor (adiţie de HCl) într-un antocian propriu-zis o situaţie perfect

compatibilă cu cele afirmate anterior de noi despre posibilul rol al structurilor *p*QM-ice în aceste sinteze. În fine, dar nu în ultimul rând, este necesară sublinierea relației genetice dintre compușii de tipul (XX) și (XXI). Astfel în cazul propelorgonidinei și a compusului cetonic corespunzător se constată existența ambilor compuși în același taxon (i.e. Eucalyptus). Este o situație interesantă dacă ținem seama de faptul că cei doi compuși au componente ligninice de tipul I, ceea ce sugerează o etapă timpurie a stabilirii acestei căi metabolice. Tot în același sens pledează și existența unei a doua perechi de compuși de tipul (XX) - (XXI). Este vorba de fisetindiol (proantocian lipsit de grupare -OH în poziția 5 și cu o componentă ligninică de tipul II) și compusul carbonilic corespunzător, ambii prezenți într-un același taxon (i.e. Accacia mollissima). Este un caz deosebit de important tocmai datorită faptului că ambii compuși sunt lipsiți de grupa fenolică -OH din poziția 5 (ceea ce în concepția noastră constituie o dovadă a caracterului mai rudimentar al acestor compuși). Considerând situația în mod comparativ facem observația că în cazul primei perechi de compuși, datorită prezenței grupei -OH din poziția 5 se poate vorbi despre un efect de stabilizare de tip coroană. Depășind însă aceste considerații biochimice de tip evolutiv, rămâne încă deschisă problema sensului în care are loc procesul metabolic (nu al existenței lui), adică de la compusul cetonic la diol sau invers, de la diol spre compusul cetonic.

Ținând cont însă de faptul că între catehine întâlnim structuri atât floroglucinice cât și ligninice caracteristice, conchidem asupra existenței lor atribuindu-le rolul de compuși angajați în formarea proantocianilor, fie formându-se de la catehine propriu-zise (cu grupare alcoolică -OH în poziția 3) sau de la izocatehine (cu grupare alcoolică OH în poziția 4). Considerăm că existența grupei OH din poziția 3 din structura antocianilor reprezintă consecința unui mecanism de reacție de formare pe care îl considerăm ca fiind mai recent. Mecanismul mai vechi, deja prezentat de noi la discutarea structurilor dracodinei și dracorubinei, care conduce la antociani fără grupare -OH în poziția 3 ar fi condus la derivați de tipul luteolinei. Raritatea acestei situații s-ar explica tocmai prin vechimea acestui mecanism. Corectitudinea acestei presupuneri ar antrena consecința că la scara evoluției condițiile de reacție ale metabolismului formării acestor compuși au devenit odată cu trecerea timpului tot mai oxidative.

O asemenea accentuare a caracterului oxidant al metabolismului ar putea avea sensuri metabolice deosebit de interesante și cu semnificații certe asupra sensurilor evolutive ale biochimiei.

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev.Chim., (București), **45**, nr. 9, 1994, p. 829
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (București), **46**, nr. 1, 1995
3. ZAMFIR, M., Rev.Chim., (București), **45**, nr. 12, 1994, p. 1112
4. BODEA, C., "Tratat de biochimie vegetală", vol. II, Ed.Academiei R.S.R., 1965, p. 885
5. LEHNINGER, A.L., "Biochimie", II, Ed.Tehnică, București, 1992, p. 172

MIHAI ZAMFIR

Cronică

PROGRESE ÎN CHIMIE ŞI TEHNOLOGIE CHIMICĂ

În perioada 27-29 octombrie 1994 a avut loc, la Iaşi, conferinţa "Progrese în chimie şi tehnologie chimică", organizată de Facultatea de Chimie Industrială de la Universitatea Tehnică "Gh.Asachi".

Organizatorii şi-au propus ca această sesiune de comunicări ştiinţifice să ofere prilejul unui schimb fertil de idei între specialiştii din universităţi, unităţi de cercetare, proiectare şi producţie, în domeniile chimiei, ingineriei şi tehnologiei chimice. Conferinţa a prilejuit, de asemenea, debutul unor tineri din noua generaţie de specialişti, stimularea contactelor cu şcolile similare din străinătate. Prin desfăşurarea odată la doi ani, conferinţa are intenţia de a evidenţia progresele recente în domeniile ştiinţelor chimiei şi ingineriei chimice, devenind astfel o manifestare ştiinţifică cu un profil propriu şi o tradiţie meritorie.

Programul acestei prime ediţii a inclus conferinţe plenare, conferinţe/comunicări/postere pe secţiuni, trei mese rotunde/ateliere, expoziţii de aparatură de laborator şi de noi produse.

În cadrul Sesiunii plenare, condusă de acad. prof. Cristofor Simionescu, profesorii Hans Ioachim Cantow şi Adam Schneider de la Universitatea din Freiburg-Germania au prezentat conferinţe privind noile tehnici de analiză a forţelor atomice şi simularea moleculară. În finalul acestei sesiuni, dr. Hans Funk (Darmstadt-Germania) a prezentat aparatura pentru activitatea didactică şi de cercetare în domeniul protecţiei mediului.

În continuare, lucrările s-au desfăşurat în zece secţiuni:

1. Chimie analitică;
2. Chimie anorganică. Tehnologie chimică anorganică;
3. Chimie fizică, electrochimie şi coroziune;
4. Chimie şi tehnologie chimică organică;
5. Cataliză şi catalizatori;
6. Ingineria proceselor fizice şi chimice. Conducerea automată a proceselor;
7. Biotehnologie;
8. Chimia şi tehnologia compuşilor macromoleculari;
9. Tehnologia celulozei, hârtiei şi fibrelor;
10. Protecţia mediului.

În total, au fost prezentate 262 lucrări, sub formă de conferinţe (21), comunicări (183) şi postere (58). Participanţii au reprezentat universităţi din ţară (Bucureşti, Timişoara, Cluj-Napoca, Craiova, Bacău, Braşov, Galaţi, Sibiu, Ploieşti, Târgovişte şi Iaşi), precum şi unităţi de cercetare în domeniile chimiei şi ingineriei chimice: ICECHIM Bucureşti, I.C.R.P. Ploieşti, Institutul de Cercetări Macromoleculare "Petru Poni" din Iaşi, I.C.F.S. Săvineşti, CEPROHART Brăila/Suceava, C.C.I.Ch. Craiova, Centrul de Cercetări Antibiotice Iaşi, ICIM Bucureşti, S.A. Este demnă de remarcat şi participarea, cu comunicări, a unor specialişti din unităţi comerciale de producţie, precum 'BICAPA" Târnăveni, S.C. "Sofert" S.A. Bacău, S.C. "Dacia" Piteşti care atestă tradiţia şcolii ieşene de inginerie chimică în privinţa legăturilor cu producţia.

Cei 28 participanţi din Republica Moldova au reprezentat Universităţile din Chişinău şi institutele specializate ale Academiei de Ştiinţe. De menţionat că numeroase lucrări ale acestora au fost rodul colaborării cu specialişti de la universităţile din Iaşi.

Comunitatea Europeană a fost prezentă prin profesori şi cercetători din Franţa, Germania, Marea Britanie.

Programul Conferinţei a inclus şi trei Ateliere de lucru/mese rotunde. Două dintre ele, organizate în cadrul secţiunii "Protecţia mediului", au dezbătut temele "Evaluarea impactului ecologic al unor obiective industriale" şi, respectiv, "Realizarea monitoringului factorilor de mediu". Masa rotundă plenară, la care a participat şi un reprezentant al conducerii Ministerului Ştiinţei şi Tehnologiei, a avut ca temă dezbaterea problematicii cercetării universitare.

În timpul Conferinţei, holul de marmură al facultăţii a găzduit şi standurile numeroşilor sponsori, care au susţinut financiar această acţiune: Camera de Comerţ şi Industrie Iaşi, S.C. "Carbid-Fox" Târnăveni, S.C. "Peco" S.A. Piatra Neamţ, S.A. "ARECA" Bucureşti, Compania de îmbuteliere a băuturilor răcoritoare "Coca-Cola" Iaşi, S.A.

Parafrazându-l pe Nicolae Iorga, putem spune că, dacă mai sunt chimişti/români care nu au fost la Iaşi, ei vor fi aşteptaţi cu drag la viitoarea Conferinţă a Facultăţii de Chimie Industrială, din octombrie 1996 care, sperăm, va fi mai reuşită.

Prof. dr. ILIE SIMINICEANU

ORSZÁGOS KÖZPONT 1863 MŰSZAKI KÖNYVTÁR INFORMÁCIÓS

Recenzie

A. PAVEL, **Surse şi riscuri de avarie în petrol-petrochimie-chimie** Vol. 1, 2 şi 3. Ploieşti, Editura Imprimex, 1993 (vol. 1 şi 2) şi 1994 (vol. 3), 333 p + 293 p + 319 p.

Constituită ca o sinteză a contribuţiilor inedite şi edite ale autorului [profesor universitar titular la Universitatea "PETROL-GAZE" din Ploieşti - Departamentul de Fiabilitate şi Securitate Industrială, 2000 Ploieşti, Bul. Bucureşti 39, Phone (40) 044-17 31 71 - 120, Fax (40) 044 - 17.19.74], elaborate în decursul ultimului deceniu, lucrarea are caracter monografic şi reţine ca obiective primordiale analiza, prevenirea şi combaterea acţiunilor distructive *tehnologice* (vol. 1) şi *mecanice sau termomecanice* (vol. 2 şi 3) în domeniile petrol-petrochimie-chimie, cu unele reverberaţii în termoenergetică, fiind structurată din următoarele capitole: 1. Criteriile de securitate tehnică; 2. Coroziunea şi eroziunea; 3. Fracturarea asistată de mediul tehnologic (coroziunea fisurantă); 4. Hidrogenarea tehnologică şi nitrogenarea tehnologică (ale metalului aflat în operă); 5. Carburarea şi sigmatarea tehnologice (de asemenea ale metalului aflat în operă şi solicitat) - pentru primul volum, respectiv: 1. Tensiuni reziduale; 2. Gheaţa; 3. Fluajul şi relaxarea mecanică; 4. Fragilizarea, fisurarea, fracturarea - pentru volumele al doilea şi al treilea.

Fiecare dintre cele nouă capitole debutează prin expunerea unor generalităţi, concepte fundamentale, terminologii consacrate, definiţii şi clasificări reprezentative etc. şi se finalizează printr-o concludentă şi selectivă bibliografie recentă, în care nu se mai reiau referirile valorificate de către autor în lucrări proprii citate ca atare. Evitându-se aglomerarea obositoare şi ineficientă, implicată de abundenţa informaţiilor tehnice elementare, mărunte şi prea detaliate, în toate capitolele se face uz - în mod raţional, sugestiv, concludent şi primordial, practic util - de ilustrarea grafică şi numerică la dimensiuni strict adecvate.

Abordând problematica de securitate tehnică industrială într-o viziune modernă, cel dintâi capitol din primul volum, expune condiţiile de rezistenţă mecanică, de fiabilitate şi de stabilitate mecanică, în singularitatea lor şi formulează restricţia de securitate tehnică, bineînţeles, în circumstanţele simultaneităţii asigurării condiţiilor enumerate anterior. Totodată, se studiază criteriile privind evaluarea modernă a comportării "in situ" a sistemelor tehnice de tip conductă, recipient şi aparat tehnologic, factorii de securitate şi de risc corelându-se într-un context tehnico-economic determinat.

Capitolul al doilea este dedicat problemelor aşa-zise generale, comune, referitoare la fenomenele (procesele) distructive de coroziune şi eroziune/cavitaţie, în evoluţia lor asociată sau distinctă. Printre altele, sunt studiate şi se expun cunoştinţe recente privind: indicatorii, grupele şi clasele de rezistenţă la coroziune; criteriile tehnico-economice şi, deci, manageriale de adoptare a adaosurilor de grosime pentru coroziune; principalele tipuri de coroziune; unele probleme deosebite de anticoroziune şi antieroziune etc.

Fracturarea asistată de mediul tehnologic constituie - într-o premieră absolută, în literatura tehnică indigenă - obiectul celui de-al treilea capitol. După formularea, studierea şi interpretarea ecuaţiei structurale şi ecuaţiei curbei tipice ale coroziunii fisurante (CORFIS), se elaborează conceptul de fisurare → fracturare corosivă, în contextul cunoştinţelor tehnico-ştiinţifice actuale din domeniul mecanicii fracturării (ruperii) materialelor şi, în continuare, se studiază fenomenele distructive corespunzătoare în cazul componentelor din oţeluri, din alte metale şi aliaje metalice, sudate sau nesudate, ale instalaţiilor industriale de procesare tehnologică. O atenţie aparte priveşte combaterea fenomenelor CORFIS şi, prin urmare, fiabilitatea aparaturii tehnologice şi termomecanice în construcţie sudată.

În capitolul al patrulea sunt studiate formele şi intensitatea acţiunii distructive a hidrogenării tehnologice a oţelurilor şi sudurilor puse în operă, solicitate mecanic sau termomecanic, respectiv atacul hidrogenului (blistering-ul), coroziunea hidrogenului (blistering-ul la cald) şi fisurarea/fracturarea - la rece sau la cald - datorită hidrogenării tehnologice, în mod aparte insistându-se asupra influenţelor privind caracteristicile fizico-mecanice şi asupra riscurilor implicate de fragilizarea prin hidrogenare. Relevându-se distrugerile şi avariile datorate hidrogenării tehnologice, sunt formulate serii de recomandări practice având ca scop final protecţia antiblistering sau împotriva coroziunii hidrogenului, respectiv protecţia împotriva fragilizării-fisurării-fracturării prin hidrogenare tehnologică. Fenomenele distructive, corespunzătoare nitrogenării tehnologice a metalului aflat în operă, se studiază în mod distinct şi detaliat, ca atare, în ultima parte a capitolului în discuţie.

Ultimul capitol, cel de-al cincilea, al primului volum are ca obiect de studiu carburarea şi sigmatarea tehnologică a oţelurilor specifice, fiind evidenţiate până la amănunte semnificative - de interes practic imediat - fenomenele (procesele) ca atare şi efectele lor principale, influenţa elementelor de aliere, influenţa calităţii (rugozităţii) suprafeţelor tehnologice, influenţa oxidării acestor din urmă suprafeţe ş.a. Bineînţeles, de fiecare dată sunt evidenţiate şi/sau formulate recomandări practice şi soluţii tehnice vizând prevenirea şi/sau combaterea fenomenelor (proceselor) distructive de speţa carburării tehnologice sau a sigmatării tehnologice.

Primul capitol al celui de-al doilea volum, debutează prin generalităţi şi terminologii inedite, după care examinează conceptele fundamentale privind tensiunile mecanice reziduale (omogene, neomogene, datorate sudării etc.), deformaţiile şi distorsiunile reziduale corespunzătoare, de asemenea metode (analitice, experimentale, mixte) de determinare a tensiunilor reziduale. În continuare, se studiază - pe fondul unor exemplificări concludente - influenţele dăunătoare ale macrotensiunilor reziduale, insistându-se asupra modalităţilor practice de eliminare a tensiunilor mecanice respective. La elaborarea acestui capitol s-au valorificat peste 170 de surse bibliografice recente.

Al doilea capitol, având ca obiect principal de analiză, prevenire şi combatere "acţiunea avariatoare în componentele de instalaţii tehnologice a apei solidificate climatic sau în procesare - prin îngheţare", sintetizează - pe baza lucrărilor antecesoare, publicate sau comunicate, ale autorului - cunoştinţe fundamentale privind gheaţa şi presiunea sa în structurile tubulare şi de tip recipient,

definește terminologia corespunzătoare, furnizează un apreciabil volum de informații și date practice referitoare la caracteristicile fizico-mecanice ale gheții și prezintă o serie de rezultate experimentale concludente. Particularizate și exemplificative, dar fundamentate pe date practice reale, efectele acțiunii distructive a gheții sunt studiate în condițiile racordurilor inferioare ale rezervoarelor sferice pentru gaze tehnice lichefiate, picioarelor tubulare ale mantalelor rezervoarelor sferice pentru amoniac lichid sau clorură de vinil lichefiată, tubulaturii unei ramificații de conductă tehnologică într-o instalație de dezasfaltare cu propan și reazemelor chesonate ale vaselor tehnologice de foc, așa-zisă rece, din instalațiile petrochimice de piroliză.

Cu extinderea cea mai amplă, al treilea capitol sintetizează - mai întâi - conceptele fundamentale privind fluajul (curba tipică, duratele de distrugere și de serviciu, viteza de fluaj, limita și rezistența de fluaj, lungirea și gâtuirea la distrugerea prin fluaj, duritatea de durată, restricțiile corespunzătoare de securitate tehnică etc.), mecanismele deteriorării prin fluaj, relațiile specifice de interdependență, rezervele de disponibilitate și relaxarea macanică propriu-zisă. Apoi și "in extenso", furnizându-se un volum apreciabil de informații și date tehnice cu aplicabilitate practică directă și imediată, se examinează: fluajul serpentinelor de reacție ale cuptoarelor tubulare tehnologice, petrochimice și chimice (condițiile de securitate tehnică; duratele de serviciu disponibile și reziduale; duratele prognozate de distrugere; duratele nelimitate de serviciu; coeficienții de siguranță corespunzători ș.a.); fluajul unor componente de aparate tehnologice dintr-o instalație industrială DETOL (disponibilitatea de capacitate portantă privind un schimbător termic "țeavă în țeavă"; durata de distrugere prognozată pentru componentele tubulare de tip teu, reducție și cot etc.); fluajul unor componente de conducte termoenergetice și recipiente (curbe de tip standard, curbe normale și extragroase ș.a.); criteriile privind admisibilitatea în utilizare a oțelurilor crom-molibden; indicatorii de capacitate portantă, în regimurile normale și de vârf termic, la componentele tubulare ale generatoarelor (cazanelor) de abur energetic sau tehnologic. O asemenea elaborare a capitolului de față a fost posibilă prin valorificarea a circa 100 de surse bibliografice recente, numeroase dintre acestea aparținând nemijlocit autorului.

Ultimul capitol - al patrulea, din al treilea volum -, de asemenea extins în mod corespunzător, abordează problematica modernă și deloc simplă a deteriorărilor și cedărilor prin fragilizări, fisurări și fracturări. Prima parte a capitolului este dedicată definirii conceptelor fundamentale și precizărilor terminologice cu semnificație actuală sau de perspectivă. În continuare, se identifică tipurile și factorii de fragilizare, se aprofundează fragilizarea la rece, se examinează unele cazuri inedite de fragilizare prin hidrogenare tehnologică, se insistă asupra fragilizării la cald și se analizează cedarea fragilă a sudurilor. Fisurile și fisurarea se studiază ca reprezentând - din punctul de vedere al ingineriei mecanice - circumstanțe antecesoare fracturării, iar fracturarea se privește ca fiind a treia stare limită a elementelor, componentelor și structurilor tehnice reale. Partea finală a capitolului sintetizează calculul normat antifracturare, privind regimurile de exploatare tehnologică și termomecanică cu condiții normale sau viciate (violate), încercările de rezistență prin presurizare și stările de avarie (potențială sau efectivă). La elaborarea acestui din urmă capitol au fost valorificate circa 200 de surse bibliografice, având dată recentă, unele fiind anterior publicate sub semnătura autorului.

În ansamblul său, lucrarea prezentă este destinată unui cerc larg de tehnicieni și specialiști (ingineri, cercetători, studenți, doctoranzi, experți etc.), având preocupări și interese în sfera problemelor referitoare la concepția, construcția, montarea, testarea, exploatarea, mentenanța, fiabilitatea și securitatea tehnică a utilajelor, echipamentelor și componentelor, integrate în sisteme tehnice și instalații tehnologice sau termomecanice, care constituie obiect de studiu și de activitate în domeniile: petrol, petrochimie, chimie, termoenergetică, nuclearoenergetică, construcții civile și industriale, construcții de mașini și aparate, metalurgie și utilizare rațională a metalelor și aliajelor metalice, transporturi, farmaceutică, apărare națională, supraveghere tehnică și tehnologică, învățământ profesional tehnic și superior ș.a.m.d.

Conf. dr. ing. I. VOICU

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472.101.600.680, B.C. Română, Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

PECO S.A.

DISTRIBUITOR AL PRODUSELOR PETROLIERE

♣ Societățile Comerciale "PECO" S.A. din întreaga țară desfășoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE la INTERN prin depozite, prin tranzit și stații "PECO"

*oferă spre comercializare prin rețeaua proprie, mărfuri și produse de fabricație românească, din import sau preluate în consignație

*efectuează diferite activități de servicii

*distribuie butelii (ambalaj) pentru aragaz, fiind singurele societăți autorizate

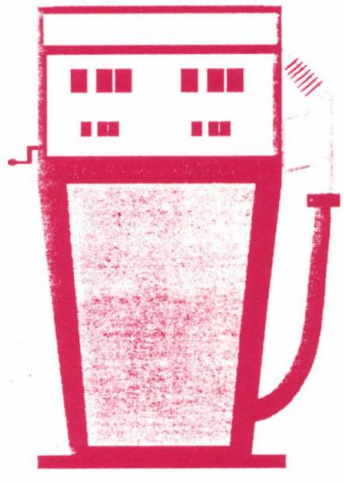
*execută prin secția proprie de cercetare și proiectare și prin Centrul de Calcul, studii și proiecte în domeniile:

→ *depozite și stații pentru distribuția produselor petroliere*
→ *gospodării de carburanți și lubrifianți*
→ *construcții și amenajări spații comerciale, camping, parcări;*
→ *STE-uri pentru locații de gestiune*
→ *studii pentru vânzări de active*
→ *consultanță și asistență tehnică de specialitate*

♣ Societatea Comercială "TRANSPECO" S.A. oferă servicii de transport al produselor petroliere prin mijloace auto

PECO S.A.

București, Str. G-ral Budișteanu nr. 11 bis
Nr. înregistrare 140/936/1991
Cont: 301458001 BCR fil. sector 6
și 47282153001 BRCE-București
telefon: 6 13 38 10
telex: 10739 A
fax: 6 13 59 15
6 13 31 12
6 15 23 65



Your Business Partner is:

"RAFIROM" S.A. is a holding company set up in 1991 by reorganizing 24 state-owned companies with industrial, trade, research-engineering, maintenance-repair activities in the field of crude oil processing and petrochemistry.

MAIN ACTIVITIES OF THE COMPANIES ASSOCIATED TO "RAFIROM" S.A.

- Trading activities in the field of supply and distribution of crude oil, petroleum and petrochemical products.
- Production of olefins, aromatics, polymers, elastomers and basic petrochemical products
- Research-engineering in the field of crude oil processing and petrochemistry
- Maintenance-repair in the refining and petrochemical industry
- Production of lube oil additives and corrosion inhibitors
- Crude oil processing in refineries
- Production of catalysts

1995 APR 3

COOPERATION OPPORTUNITIES IN ROMANIA

The companies associated to "RAFIROM" S.A.. Holding offer the following cooperation opportunities to the possible partners:

- Building of distribution stations for liquid fuels, including LPG.
- Import of Know-how, technologies, licences, equipment etc.
- Setting up of joint ventures with foreign partners
- Modernization and revamping of existing plants
- Technical-economic expert appraisements

70039 BUCHAREST, 202 A SPL. INDEPENDENŢEI, SECT. 6
ROMÂNIA
Tel: 401-6377320, Telex 11133 rafir r, Fax: 401-3124991
Registered CCI J/40/5755/1991

E 1446

CHIMINFORM DATA S.A.

martie 1995, vol. 46
Chem. Abs.
RCBUAU 46 (3) - 1995
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

3 '95

RAUL MIHAIL
1920 - 1985
Fondator al școlii românești
de reactoare chimice

FONDATA IN ANUL 1949

PECO S.A.

DISTRIBUITOR AL PRODUSELOR PETROLIERE

♣ Societățile Comerciale "PECO" S.A. din întreaga țară desfășoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE la INTERN prin depozite, prin tranzit și stații "PECO"

*oferă spre comercializare prin rețeaua proprie, mărfuri și produse de fabricație românească, din import sau preluate în consignație

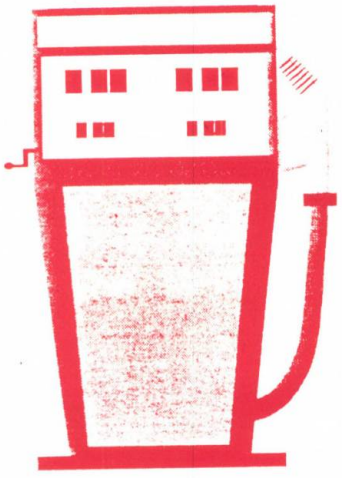
*efectuează diferite activități de servicii

*distribuie butelii (ambalaj) pentru aragaz, fiind singurele societăți autorizate

*execută prin secția proprie de cercetare și proiectare și prin Centrul de Calcul, studii și proiecte în domeniile:

→ *depozite și stații pentru distribuția produselor petroliere*
→ *gospodării de carburanți și lubrifianți*
→ *construcții și amenajări spații comerciale, camping, parcări;*
→ *STE-uri pentru locații de gestiune*
→ *studii pentru vânzări de active*
→ *consultanță și asistență tehnică de specialitate*

♣ Societatea Comercială "TRANSPECO" S.A. oferă servicii de transport al produselor petroliere prin mijloace auto



PECO S.A.

București, Str. G-ral Budișteanu nr. 11 bis
Nr. înregistrare 140/936/1991
Cont: 301458001 BCR fil. sector 6
și 47282153001 BRCE-București
telefon: 6 13 38 10
telex: 10739 A
fax: 6 13 59 15
6 13 31 12
6 15 23 65

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

martie 1995
vol. 46, pag. 189 - 312
Chem. Abs.:
RCBUAU 46 (3) 189 - 312 (1995)
ISSN 0034-7752

MOSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR
ORSZÁGOS KÖZPONT
1983

COLEGIUL DE REDACȚIE

PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIȘTE, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOȚOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, IOSIF RĂDULEȚ, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

3

O. MUNTEAN	193-198	Raul Mihail - fondatorul școlii de reactoare chimice din România
V.DOBRESCU	199	Amintiri despre profesorul Raul Mihail
G.MARIA și D.W.T. RIPPIN	200-206	Note Concerning the On-line Kinetics Identification by Using Parallel Short-cut/Recursive/Exact Estimators and a Knowledge Kinetic Model-Data Bank. Exemplification for a Catalytic Batch Process
G. JUNCU	207-213	Rezolvarea modelului matematic al reactoarelor cu catalizatorul dispus la perete și curgere axială folosind metoda multigrid
C.TSAKIRIS, G.POP, D.IVĂNESCU, C.FLOREA, O.MUNTEAN și G.BOZGA	214-218	Studii cinetice ale conversiei etanolului la hidrocarburi din clasa benzinelor pe catalizatori de tip ZSM-5
N.VASZILCSIN. I.RĂDOI, I.ȚĂRANU și G.FĂGĂDAR	219-224	Reactor electrochimic "sandwich" necompartimentat pentru sinteza compușilor organici
P.POSTELNICESCU	225-231	Contribuții la simularea cineticii procesului de polimerizare a etilenei la presiuni înalte
A.DIMIAN	232-248	Integrarea proceselor de la economie de energie la concepție sistemică
C.JORDACHE	249-258	Reconcilierea datelor și detectarea erorilor de măsurare în domeniul proceselor chimice
T.DANCIU și G.BOZGA	259-266	Optimizarea regimului tranzitoriu al reactorului contunuu cu amestecare perfectă utilizând metode de calcul variațional de ordinul doi
A.WOINAROSCHY	267-270	Analogii biologice ale rețelelor neurale artificiale
I.NAGY și C. SPOITU	271-276	Polimerizarea stirenului în reactoare tubulare. Un caz de senzitivitate parametrică
C.TEBRENCU și G.JINESCU	277-282	Uscarea poliamidelor aromatice în transport pneumatic
T.OGNEAN	283-288	Unele aspecte privind evaluarea performanțelor energetice ale aeratoarelor mecanice
D.LAVRIC, G.SOARE, V.LAVRIC, O.MUNTEAN și E.DANCIU	289-297	Schimbătoare de căldură cu aripioare Ia. Aspecte generale și fundamentale
A.ȘTEFAN și C.CINCU	298-307	Determinări reometrice la eforturi de forfecare mici
V.V. JINESCU	308-312	Relație generalizată pentru calculul la oboseală a materialelor

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ
Plante, Principii Active și Medicamente Naturale Noi

CONTENTS

O. MUNTEAN
Raul Mihail - Founder of the Chemical reactors School in Romania 193

V.DOBRESCU
Remembrances about Professor Raul Mihail 199

G.MARIA , D.W.T. RIPPIN
Note Concerning the On-line Kinetics Identification by Using Parallel Short-cut/ Recursive/Exact Estimators and a Knowledge Kinetic Model-Data Bank. Exemplification for a Catalytic Batch Process. 200

G. JUNCU
Solving the Mathematical Model of the Reactors. Having the Catalyst Deposited at the Wall and Axial Flow, Using the Multigrade Method 207

C.TSAKIRIS, G.POP, D.IVĂNESCU, C.FLOREA, O. MUNTEAN, G. BOZGA
Kinetic Studies of Ethanol Conversion to Hydrocarbons from the Gasolenes Class, on ZSM-5- Type Catalysts 214

N.VASZILCSIN, I.RĂDOI, I.ȚĂRANU , G.FĂGĂDAR
Sandwich - Type Electrochemical Reactor, without Divisions, Used for the Organic Compounds Synthesis 219

P.POSTELNICESCU
Contributions to High Pressure Ethylene Polymerization Process Kinetics Simulation 225

A.DIMIAN
Process Integration from Energy Saving to Systemic Concept 232

C. JORDACHE
Data reconciliation and Systematic Errors Detection in Chemical Processes Measurements 249

T.DANCIU , G.BOZGA
Transitory Regime Optimization for the Continuous Reactor with Perfect Mixing, Using the second Order Variational Calculus 259

A.WOINAROSCHY
Biological Analogies of the Artificial Neural Networks 267

I.NAGY,C. SPOIȚU
Styrene Polymerization in Tubular Reactors. A parameterical Sensitivity Case 271

C.TEBRENCU, G.JINESCU
Aromatic Polyamides Drying in Pneumatic Transport 277

T.OGNEAN
Some Aspects Regarding the Mechanical Aerators Energetical Performances Evaluation 283

D.LAVRIC, G.SOARE, V.LAVRIC, O.MUNTEAN, E.DANCIU
Finned Heat Exchanger. I. General and Fundamental Aspects 289

A.ȘTEFAN, C.CINCU
Rheometrical Determinations at Low Shearing Stress 298

V.V. JINESCU
Generalized Relation for the Materials Fatigue Calculation 308

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

O. MUNTEAN
Raul Mihail - le fondateur de l'école des réacteurs chimiques de Roumanie 193

V.DOBRESCU
Souvenirs concernant le professeur Raul Mihail 199

G.MARIA , D.W.T. RIPPIN
Note concernant l'identification directe, cinetique en utilisant des estimateurs parallèles, écourtés recoursives exactes et un banc des données à modèle cinétique. Démonstration sur un processus catalitique discontinuu 200

G. JUNCU
La résolution du modelage mathématique des réacteurs à catalyseur déposé au mur et à flux axial, eu utilisant la méthode multigride 207

C.TSAKIRIS, G.POP, D.IVANESCU, C.FLOREA, O. MUNTEAN, G. BOZGA
Étude cinétiques de la conversion d'éthanol en hydrocarbures de la classe des bensines, sur cathalyseurs de type ZSM-5 214

N.VASZILCSIN. I.RĂDOI, I.ŢĂRANU , G.FĂGĂDAR
Réacteur électrochimique "Sandwich" noncompartimenté pour la synthèse des composés organiques 219
P.POSTELNICESCU
Contributions à la stimulation de la cinétique du processus de polymérisation d'éthylène aux pressions élevés 225
A.DIMIAN
L'intégration des processus à partir de l'économie jusqu'à la conception sistemique 232
C. JORDACHE
La réconcilation des donnés et détection des erreurs sistematiques dans les messurages des processus chimiques 249
T.DANCIU , G.BOZGA
L'optimisation du régime transitoire du réacteur continuu à mixture parfaite, en utilisant des méthodes de calcul variationel de deuxième ordre 259
A.WOINAROSCHY
Analogies biologiques des réseaux neurals artificiels 267
I.NAGY,C. SPOITU
La polymérisation du styrène dans les réacteurs tubulaires. Un caz de sensitivité parametrique 271
C.TEBRENCU, G.JINESCU
Le séchage des polyamides aromatiques en tranport pneumatique 277
T.OGNEAN
Quelques aspects concemant l'évaluation des performances énergétiques des aérateurs mécaniques 283
D.LAVRIC, G.SOARE, V.LAVRIC, O.MUNTEAN, E.DANCIU
Échangeurs de chateur à ailettes.
I. Aspects généraux et fondamentals 289
A.ŞTEFAN, C.CINCU
Déterminations rhéomètriques à efforts de cisaillement petits 298
V.V. JINESCU
La relation généralisé pour le calcul à fatigue des materiaux 308

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s`addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

O. MUNTEAN
Raul Mihail, Grtinder der rumänischen Schule von chemischen Reaktoren 193
V.DOBRESCU
Erinnerungen an den Herm Professor Raul Mihail 199
G.MARIA , D.W.T. RIPPIN
Note betreffend die on-line-kinetische Identifizierung unter Verwendung von parallelen abgektirzten/rekursiven/genauen Estimators sowie von Erkenntnissen einer Datenbank kinetischen Modells. Exemplifikation an einem diskontinuerlichen katalytischen Prozess 200
G. JUNCU
Lösung des mathematischen Modells von Reaktoren mit an der Wand angebrachtem Katalysator und axialer Strömung unter Anwendung der Multigrid-Methode 207
C.TSAKIRIS, G.POP, D.IVĂNESCU, C.FLOREA, O. MUNTEAN, G. BOZGA
Kinetische Studien der Äthanolumsetzung bei Kohlenwasserstoffen der Benzinklasse auf Katalysatoren der Type ZSM-5 214
N.VASZILCSIN. I.RĂDOI, I.ŢĂRANU , G.FĂGĂDAR
Elektrochemischer, nicht in Abteile eingeteilter "Sandwich" - Reaktor für die Synthese der organischen Verbindungen 219
P.POSTELNICESCU
Beiträge zur Simulierung der Kinetik des Polymerisationsprozesses von Äthylen bei hohen Drücken 225
A.DIMIAN
Integrierung der Prozesse von der Energie einsparung bis zur Systemauffassung 232
C.JORDACHE
Wiederversöhnung der Daten und Detektierung der systematischen Fehler bei den Messungen der chemischen Prozesse 249
T.DANCIU , G.BOZGA
Optimierung des Übergangsbetriebs des kontimierlich arbeitenden und perfeckt rührenden Reaktors unter Anwendung der Methode zur Variationsrechnung zweiter Ordnung 259
A.WOINAROSCHY
Biologische Analogien der kiinstlichen Neuralnetze 267

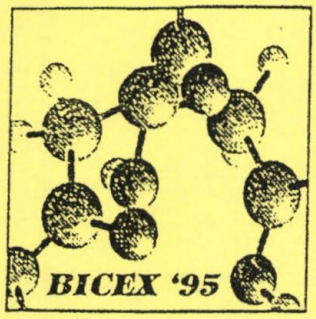
I.NAGY,C. SPOITU
Polymerisieriung von Styren in Rohrreaktoren. Ein Fall parametrischer Sensitivität 271
C.TEBRENCU, G.JINESCU
Trocknung von aromatischen Polyamiden im Druckluftransport 277
T.OGNEAN
Manche Aspekte über die Einschätzung der energetischen Leistungen von mechanischen Belüftern 283
D.LAVRIC, G.SOARE, V.LAVRIC, O.MUNTEAN, E.DANCIU
Rippen-Wärmeaustauscher
I. Allgemeine und grundlegende Aspekte 289
A.ŞTEFAN, C.CINCU
Rheometerbestimmungen bei niedrigen Schubbeanspruchungen 298
V.V. JINESCU
Verallgemeinerte Relation für die Rechnung der Materialermüdung 308

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

О.МУНТЕАН
Раул Михайл- Основатель школы химических реакторов из Румынии 193-198
В. ДОБРЕСКУ
Вспоминания о проффесоре Раул Михайл 199
Г.МАРИА, Д.В.Т.РИПИН
Отметка относительно кинетической прямой идентификации с использованием кратких параллельныхточных оценщиков, а также относительно банка данных с кинетической моделью.Иллюстрирование на разрывном каталитическом процессе 200
Г.ЖУНКУ
Решение математической модели реакторов с катализатором расположенным на стене и с аксиальным течением,при помощи метода многогрида 207
К.ЧАКИРИС, Г.ПОП, Д.ИВЭНЕСКУ, К.ФЛОРЕА, О.МУНТЕАН, Г.БОЗГА
Кинетичческие исследование конверсии этанола в углеводородах класса бензинов на катализаторах типа ЗСМ-5 214
Н.ВАЗИЛКСИН, И.РЭДОЙ, И.ЦЭРАНУ, Г.ФЭГЭДАР
Электрохимический реактор без отделении для синтез а органических соединении 219
П.ПОСТЕЛНИЧЕСКУ
Вклады на симуляции кинетики полимеризационного процесса этиленаод высокими давлениями 225
А.ДИМИАН
Интегрирование процессов от экономии энергии до системной концепции 232
К.ИОРДАКЕ
Примирение данных и обнаружение систематических ошибок в измеренних химичесуих процессов 249
Т.ДАНЧЫЮ, Г.БОЗГА
Оптимизация переходного режима непрерывного реактоора с совершенным смещением, с использованием методов вариационного исчисления 2-ого ордена 259
А.ВОЙНАРОСКИ
Биологические аналогии искуственных нервных решеток 267
И.НОГИ, К.СПОЙТУ
Полимеризация стирена в трубчатых реакторах.Один случай параметрической чувствительности 271
К.ТРЕБЕНКУ, Н.ЖИНЕСКУ
Сушка ароматических полиамидов в пневматическом транспорте 277
Т.ОГНЕАН
Некоторые аспекты относительно оценки энергетических качеств механических аэраторов 283
Д.ЛАВРИК, Г.СОАРЕ, В.ЛАВРИК, О.МУНТЕАН, Е.ДАНЧЬЮ
Пластинчатые теплообменики 289
А.ШТЕФАН, К.ЧИНКУ
Реометрические определения на сдвигающих усилиях 298
В.В.ЖИНЕСКУ
Обобщённое отношение для расчёта на усталости материалов 308

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România



BICEX '95

Bucharest International Chemistry Exhibition

October, 23 - 27, 1995

Către , ... Nr..... /.....
În atenţia .....

Stimaţi Domni,

Avem plăcerea să vă informăm că CHIMINFORM DATA S.A., împreună cu INTEREXPO S.A., sub egida Ministerului Industriilor, au decis să organizeze :

EXPOZIŢIA INTERNAŢIONALĂ A CHIMIEI, BUCUREŞTI
- BICEX '95 -

Expoziţia este concepută ca un forum care să asigure un contact nemijlocit între societăţile producătoare şi potenţialii cumpărători şi beneficiari, atât din ţară cât şi din străinătate, un prilej de schimburi eficiente de informaţii, de încheiere de contracte şi plasare de comenzi.

Potenţialul industriei chimice de a valorifica superior o serie de materii prime, ea însăşi fiind o producătoare de materii prime pentru numeroase alte sectoare ale economiei, îi asigură industriei chimice revenirea la nivelul cerinţelor pieţei.

Tematica expoziţiei include domenii vitale relansării industriei chimice din România: materii prime şi produse finite, tehnologii, echipamente, instalaţii şi aparatură, ecologie.

În cadrul acestei manifestări este prevăzută organizarea de conferinţe şi întâlniri tehnice, pe teme specifice domeniului.

Vă anexăm o scurtă analiză de marketing, împreună cu un formular de participare.

Tarifele informative pentru această expoziţie sunt următoarele:

- chirie pentru spaţiu interior 60 $/mp
- chirie pentru spaţiu exterior 25 $/mp
- înscriere 50 $
- construcţia standului 50-60 $, funcţie de complexitatea lucrării /mp.

Plata se face în lei la cursul oficial al zilei când se emite dispoziţia de plată.
Suprafaţa minimă pentru un stand este de 3x4 m. Pentru suprafeţe mai mari se adaugă module de 3x1 m.

În cazul în care sunteţi, în principiu, interesaţi să ne onoraţi cu participarea Dumneavoastră, vă rugăm să completaţi formularul şi să-l returnaţi la adresa indicată pe acesta.

Asigurându-vă de întregul nostru sprijin în organizarea participării Dumneavoastră la BICEX '95,

Cu stimă,

Paul Gh. ZUGRĂVESCU
Director General
CHIMINFORM DATA S.A.

Tudor VERONA
Director
INTEREXPO S.A.

TEMATICA EXPOZIŢIEI BICEX '95

1. Rafinării şi petrochimie

2. Produse de sinteză fină :
   - industrie de medicamente
   - lacuri şi vopsele
   - coloranţi
   - detergenţi
   - cosmetice şi săpun

3. Îngrăşăminte chimice

4. Industria de fibre şi fire sintetice
   - acrilice
   - poliolefine
   - poliester
   - pe bază de celuloză

5. Produse organice de bază

6. Prelucrare materiale plastice

7. Industria de articole tehnice din cauciuc
   - repere tehnice, anvelope, benzi transportoare ş.a.

8. Produse anorganice

9. Protecţia mediului în industria chimică şi petrochimică

10. Recuperarea şi valorificarea unor subproduse şi produse uzate

11. Utilaje, AMC, SDV, armături diverse

OVIDIU MUNTEAN

RAUL MIHAIL - fondatorul şcolii de reactoare chimice din România

La 28 martie 1995 se împlinesc 75 de ani de la naşterea profesorului Raul Mihail, întemeietorul şcolii româneşti de reactoare chimice. Această şcoală s-a aliniat de la început la nivel internaţional, fiind recunoscută prin realizările sale de prestigiu.

La această aniversare suntem stăpâniţi de un dublu sentiment. Pe de o parte ne bucurăm că avem ocazia să prezentăm contribuţia definitorie a profesorului Mihail la dezvoltarea acelei ştiinţe care caracterizează cel mai bine meseria de inginer chimist, ştiiinţa reactoarelor chimice, a interacţiei dintre reacţia chimică şi fenomenele de transfer de impuls, masă şi căldură.

Pe de altă parte, regretăm foarte mult faptul că profesorul Mihail nu mai este printre noi. Poate cel mai bine a spus acest lucru academicianul Emilian Bratu în 1986 în prefaţa cărţii "Estimarea secvenţială aplicată sistemelor chimice" : "Scriu această prefaţă cu inima strânsă de durere; Profesorul Raul Mihail, primul autor al lucrării nu mai este printre noi; acum câteva luni ne-a părăsit, în împrejurari tragice. Este o pierdere ireparabilă pentru ştiinţa românească şi pentru învăţământul nostru de inginerie chimică; noi, cei de la catedra de inginerie chimică pierdem un prieten nepreţuit, numeroşii săi studenţi regretă sincer pe profesorul lor iubit, pe distinsul pedagog, model de comportare în viaţă pentru toţi cei care l-au cunoscut, prin spiritul său cuprinzător, de înţelegere a problemelor, un adevărat filozof al civilizaţiei noastre".

Raul Mihail s-a născut la 28 martie 1920 în Bucureşti. A urmat şcoala primară şi prestigiosul liceu Mihai Viteazu până în 1938. S-a înscris la Politehnica din Bucureşti în 1938 şi a absolvit-o ca inginer chimist cu menţiunea "foarte bine" în 1946. A întrerupt studiul 4 ani din cauza războiului.

Obţine titlul de doctor inginer în 1968 în specialitatea "Procese şi aparate în industria chimică" cu teza "Procese de transfer însoţite de reacţie chimică în sisteme eterogene" realizată sub conducerea acdemicianului Emilian Bratu.

Urmărind pe firul anilor activitatea profesorului Mihail, în perioada 1946-1948 îl găsim inginer la CFR-Direcţia Aprovizionării Materialelor - serviciul de proiectări - şi apoi inginer de exploatare la Rafinăria Moris-Ploieşti.

Devine din 1949 cadru didactic, la început asociat şi apoi din 1965 titular,în cadrul catedrei de "Procese şi aparate" mai târziu "Inginerie chimică", a Institutului Politehnic Bucureşti, parcurgând toate treptele didactice.

Ca cercetător ştiinţific profesorul Mihail activează la Gruparea de Cercetare a Întreprinderilor Metalurgice de stat, ulterior Institutul de Cercetări Chimice-ICECHIM-având succesiv funcţiile de cercetător, cercetător principal, şef de laborator, şef de secţie, director adjunct ştiinţific. În perioada 1962-1965 este inginer şef la IPROCHIM.

Prof. dr. ing. OVIDIU MUNTEAN , Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

Profesorul Raul Mihail a desfăşurat în decursul vieţii o activitate didactică şi de cercetare intensă, fiind mereu receptiv la nou şi foarte exigent faţă de nivelul şi rigurozitatea ştiintifică, antrenând în această muncă colective de cercetători sau cadre didactice, ingineri şi proiectanţi.

Activitatea ştiinţifică a profesorului Mihail se concretizează în : 132 articole publicate în reviste de prestigiu din ţară şi străinătate, dintre acestea 53 fiind apărute în reviste străine; 20 monografii şi cursuri - dintre care "Reactoare chimice" a fost tradus în 1968 în limba rusă; 10 brevete şi invenţii-în special în perioada de cercetare de la ICECHIM; 104 comunicări originale la conferinţe, simpozioane, congrese interne şi internaţionale; 47 contracte de cercetare cu producţia; 30 procese tehnologice omologate şi în parte aplicate.

Contribuţia ştiinţifică preţioasă a profesorului Mihail a fost şi continuă să fie citată în literatura de specialitate, fiind recunoscută şi prin acordarea a numeroase premii: Premiul Academiei "Gheorghe Spacu", 1983, pentru "Modelarea proceselor chimice"; Premiul Academiei "Nicolae Teclu", 1985, pentru "Catalizator şi proces pentru conversia metanolului"; Premiul de Stat cl.I, 1954, pentru "Sinteza monomerului şi polimerului de clorură de vinil."

Profesorul Raul Mihail a fost un *deschizător de dumuri* . Are meritul introducerii şi dezvoltării studiului reactoarelor chimice în învăţământul tehnic din România. În ultimii ani ai vieţii (1980-1985) datorită acelui simţ al noului care îl caracteriza, a introdus, tot pentru prima oară în ţară, aceeaşi disciplină aplicată transformărilor biochimice, caracteristice biotehnologiilor.

Aceste domenii dificile ale ingineriei chimice şi biochimice au fost făcute cunoscute numeroaselor serii de studenţi, peste 30, prin publicarea a 9 manuale şi tratate.

În anul 1963, când a apărut primul manual de "Reactoare în industria chimică" şi care era chiar cursul pe care-l ţinea studenţilor anului V ai Facultăţii de Chimie Industrială, problematica domeniului abia începea să se contureze pe plan mondial. Apăruse o singură lucrare cu tematică asemănătoare (Hougen şi Watson-1947) lucrare în care, reactorul, elementul principal al tehnologiei chimice, era mai puţin analizat sub aspectul dimensionării. Înainte de apariţia manualului, sau pe când începuse să predea acest curs studenţilor (1952) Raul Mihail abordase problema dimensionării reactorului într-o formă originală. Se poate spune astfel că această disciplină a fost predată la Facultatea de Chimie Industrială din Bucureşti cu mult înaintea altor instituţii de învăţământ superior din lume - şi într-o formă mult avansată.

Ulterior cursul de "Reactore în industria chimică" a fost adoptat de toate facultăţile de Chimie Industrială din ţară. Manualul care a fost mereu completat, adus la zi şi reeditat, fusese discutat înainte de apariţie, la iniţiativa Ministerului Învăţământului, în diverse colective, în presa de chimie şi inginerie chimică (discuţii care au fost editate în Revista de Chimie).

"Reactoare chimice " a apărut concomitent cu cărţile lui Levenspiel şi Kramers (1962-1963), de care se distinge însă prin dezvoltarea pe care o dă tratării cineticii proceselor eterogene şi legăturii dintre modelul matematic al reactorului şi realizarea sa fizică. În 1968, manualul a fost tradus în limba rusă (ed. HIMIA-Leningrad sub redacţia Acad. P. Romancov) la solicitarea Institutului Politehnic din Leningrad.

Manualul a fost citat, chiar la mulţi ani după apariţia sa, în monografii destinate aceluiaşi subiect (P. Benedek, A. Lazlo 1965, M. Adolphi 1966, K. Bude et. al., 1974), iar în 1980 a fost menţionat la "Simpozionul de inginerie a reacţiilor chimice ISCRE 8" de la Nisa, de către prof. Octave Levenspiel, ca una din primele cărţi de reactoare chimice din lume.

Una din ultimele sale cărţi "Modele cinetice de polireacţii" aparută la începutul anului 1986, reprezintă un unicat de metodă de abordare a cineticii reacţiilor de polimerizare, de pe poziţia inginerului care se ocupă de analiza, dimensionarea şi controlul reactorului.

Profesorul Raul Mihail a fost un *făuritor de şcoală*. Conştient de vastitatea domeniului asupra căruia se aplecase, l-a structurat pe subdomenii strategice şi a atras lângă el, pentru rezolvarea şi dezvoltarea problematicii acestora, pe cei mai buni studenţi dintre care mulţi au devenit doctori ingineri, iar unii cadre didactice. S-a format astfel colectivul de Reactoare chimice al Catedrei de Inginerie Chimică de la Politehnica din Bucureşti. Unii dintre foştii săi studenţi lucrează acum în S.U.A, Franta, Siria, Algeria.

Datorită competenţei şi activităţii sale susţinute, profesorul Raul Mihail a realizat multe legături profesionale cu conducerile unităţilor productive, cu institutele de cercetare şi proiectare, cu institute de învăţământ superior, precum şi cu foarte mulţi specialişti şi cadre didactice din străinătate, cu care a avut un continuu schimb de corespondenţă.

În 1959 a fost invitat de Academia din Leningrad - unde a prezentat două conferinţe referitoare la reacţiile catalitice - iar în 1968 la Institutul Politehnic din Leningrad cu ocazia traducerii în limba rusă a manualului de "Reactoare în industria chimcă".

În cele ce urmează se prezintă pe scurt, unele din cele mai importante probleme studiate de profesorul Raul Mihail, cărora le-a adus un interesant şi original punct de vedere ştiinţifc şi care s-au concretizat prin utlizări teoretice sau aplicaţii tehnologice.

Trebuie subliniat faptul că, dacă înainte de 1970 lucrările profesorului Raul Mihail se refereau şi la sinteze chimice, polimerizări şi prelucrarea polimerilor, în special sub aspectul mecanismelor de reacţie, după 1970 accentul a fost pus pe elaborarea modelului cinetic al procesului chimic, al modelului reactorului şi simularea reactorului pe calculatoare numerice, aspecte şi metode de lucru care, mai ales din acest moment, au constituit preocuparea sa principală.

Reactoare chimice

A fost atras de domeniul ingineriei reacţiilor chimice încă de la începutul activităţii sale ştiinţifice şi didactice. La aceasta au contribuit într-o măsură importantă şi unele cercetări experimentale pe care le-a efectuat asupra sintezei acidului cianhidric şi care au evidenţiat importanţa înţelegerii interacţiei reacţiei chimice cu fenomenele de transfer de impuls, masă şi căldură.

Direcţiile principale de cercetare se referă la :

- mecanismul reacţiilor rapide, pe catalizatori solizi, netezi, calculul reactoarelor pentru astfel de reacţii; rezultatele sunt frecvent citate în lucrările de specialitate .
- studiul radiaţiilor ionizante asupra reacţiilor chimice, cu două efecte deosebite: unul asupra catalizatorului şi altul asupra speciei generatoare de radicali liberi; pentru reacţiile de polimerizare au fost determinate condiţiile, care fac posibile grefe pe substanţe puţin reactive.
- cercetarea teoretică a reacţiilor catalitice eterogene pe catalizatori neporoşi (teza de doctorat); s-a dedus o metoda de calcul pentru cinetica reacţiei în partea aval a unui cilindru (reprezentând modelul fizic al catalizatorului); metoda a fost extinsă pe o formă oarecare a suprafeţei catalitice; s-a definit un factor de eficacitate externă dependent de geometria catalizatorului şi s-a dovedit dependenţa selectivităţii reacţiilor de condiţiile curgerii şi de forma suprafeţei . Unele dintre ideile folosite în aceste cecetări au dus la rezultate teoretice originale, ca de exemplu: viteza proceselor catalitice pe suprafeţe de geometrie arbitrară, pe suprafeţe rotunde,în regim neizoterm, introducerea "factorului de întârziere". Caracterul nou, neaprofundat anterior în literatură, al rezultatelor privind cataliza externă, este confirmat de publicarea contribuţiilor în reviste străine de prestigiu în domeniul ingineriei chimice.

Domeniul iniţiat după 1966 şi anume cel privind modelarea, simularea şi optimizarea reactoarelor chimice poate fi considerat că alcătuieşte obiectul principal al activităţii sale ştiinţifice. Au fost atacate practic toate structurile acestui domeniu: modele cinetice, modele matematice ale reactoarelor, metode de soluţionare a ecuaţiilor, modele pentru controlul şi optimizarea principalelor reactoare ale industriei chimice: reactoare de piroliză, reactoare catalitice, reactoare de polimerizare, reactoare fluid - lichid.

Tehnicile de modelare a reactoarelor chimice au fost descrise în monografia "Modelarea reactoarelor chimice" aparută în 1976. Structura şi alcătuirea lucrării au un caracter personal, neîntâlnit la alte lucrări aferente acestui domeniu. Un caracter particular este dat de prezenţa programelor de calcul care pot fi preluate direct pentru analiza şi calculul diferitelor tipuri de reactoare.

Ingineria proceselor biochimice

În perioada imediat după 1980 profesorul Raul Mihail a început să se preocupe de ingineria proceselor biochimice şi a reactoarelor biochimice, preocupare care s-a concretizat printr-o primă lucrare de doctorat: "Modelarea şi simularea reactoarelor biochimice" susţinută în 1986. Începând cu anul universitar 1983/84 Profesorul Raul Mihail a introdus cursul opţional de Ingineria Proceselor Biochimice la Facultatea de Utilaje şi Ingineria Proceselor Chimice, care poate fi considerat de drept primul curs de reactoare biochimice din ţară.

Prof. Mihail a prezentat numeroase comunicări la Congresele naţionale de chimie, la sesiunile de comunicări ale Academiei şi la diferite simpozioane, în legătură cu modelarea matematică a reactoarelor de culturi bacteriene, influenţa transferului de masă asupra transformării biochimice.

Explozia biotehnologiilor a pus problema abordării cantitative a proceselor biochimice - precum şi a dimensionarii utilajelor specifice - respectiv folosirea atât a aparatului matematic oferit de ingineria chimică cât şi de capacitatea specifică de sinteză a microorganismelor şi enzimelor. Contribuţii ştiinţifice originale publicate în reviste de mare prestigiu în străinătate, au ca subiect analiza stabilităţii chemostatelor, modelarea procesului de obţinere a enzimelor, modele stochastice pentru bioreactoare , modelarea procesului de epurare biologică a apelor industriale .

Strategia experimentării

In 1976 publică lucrarea "O introducere în strategia experimentării", cu aplicaţii în special pentru industria chimică ce tratează modul în care investigarea cineticii, a mecanismului fenomenelor şi optimizarea proceselor pot fi realizate cu eforturi reduse dacă experienţele sunt selecţionate după reguli riguroase. Este de subliniat că această metodă se poate aplica şi altor ramuri ale ştiinţei şi tehnicii - medicină, biologie etc.

Această problematică este completată în 1986 prin apariţia post - mortem a monografiei "Estimarea secvenţială aplicată sistemelor chimice", unde sunt prezentate tehnicile de estimare, larg utilizate în analiza comportării dinamice a proceselor chimice. Lucrarea este prima monografie în literatura ştiinţifică românească ce tratează amplu scopurile, metodele şi aplicaţiile estimării secvenţiale la sistemele chimice

Procese de transfer de impuls, masă şi căldură

În acest domeniu profesorul Raul Mihail a studiat, utilizând metode optice de investigaţie experimentală, care perturbă puţin sau deloc câmpul observaţiei, importanţa hidrodinamicii fazei disperse asupra transferului de masă în sisteme eterogene, a elaborat tehnici originale de observare a curenţilor prezişi de ecuaţia Hadamard, a urmărit convecţia naturală clarificând unele aspecte mai puţin cunoscute (diferenţa dintre straturi subţiri şi straturi adânci de lichid). S-a preocupat de asemenea de procesele de transfer în stratul limită şi a dezvoltat o metodă, inspirată de teoria von Karman a momentelor. Aceasta permite calculul tuturor mărimilor caracteristice ale stratului limită în jurul unui cilindru, clarificând şi o problemă apreciată de multe ori greşit în literatură, şi anume influenţa exercitată de dâra din spatele unui corp catalitic cilindric asupra selectivităţii reacţiei. Aceste aspecte sunt deosebit de importante în calculul reactoarelor catalitice.

Reologie aplicată

Lucrările în acest domeniu, au început în perioada activităţii sale la ICECHIM, pentru ca ulterior să fie amplificate şi aprofundate în tratatul "Simularea proceselor de prelucrare a polimerilor" .

În 1959 a editat, împreună cu un colectiv, primul manual din ţară referitor la prelucrarea materialelor plastice . Lucrarea a deschis tehnicienilor din noua industrie de prelucrare a polimerilor, o fereastră spre tratarea ştiinţifică a problemelor. Acest volum a fost urmat de alte două ediţii.

În toate lucrările, sunt analizate riguros, în vederea dimensionării utilajelor, câmpurile de viteze şi temperaturi care pot fi întâlnite, de exemplu în canalele unui extruder sau în spaţiul dintre cilindrii unui calandru.

Manualul de "Reologie" apărut în 1985 folosea elemente de analiză vectorială în tratarea unitară a problemelor de conservare a proprietăţilor de transfer la prelucrarea polimerilor - iar cel apărut post mortem în 1989- a introdus prezentarea în forma compact - tensorială a modelelor matematice specifice geometriilor de curgere mai frecvent întâlnite.

Deschiderea permanentă spre nou este evidentă şi în acest domeniu, profesorul Mihail extinzând studiile la comportarea reologică a nămolurilor de la staţiile de epurare a apelor reziduale.

Procese de polimerizare şi policondensare

Au fost cercetate aspecte importante referitoare la :

- stabilirea condiţiilor optime de reacţie pentru clorurarea polietilenei, în sistemul gaz-lichid;
- mecanismul polimerizării stereoregulate, din care a rezultat ideea originală că aşezarea ordonată a monomerului derivă din structura conformaţională a sistemului catalitic;
- iniţierea în reacţiile de polimerizare, prin cantităţi mici de macroradicali;
- lucrând cu catalizatori oxidici, a dovedit existenţa unei corelari între nivelul de oxidare a catalizatorului şi susceptibilitatea sa magnetică, deci între proprietăţile şi structura sa catalitică;
- dependenţa dintre structura şi proprietăţile fizice ale polimerilor;

Numeroase lucrări sunt dedicate cercetării sistematice a condiţiilor de reacţie la polimerizarea etilenei în prezenţa catalizatorilor metal-organici sau oxidici, în vederea optimizării acestora.

În mod special pentru policondensare, în sisteme omogene şi eterogene. la presiune redusă,profesorul Raul Mihail a insistat asupra influenţei gradului de dispersie, a regimului termic, a rolului presiunii şi al catalizatorului asupra proprietăţilor polimerilor rezultaţi.

Polimerii noi obtinuţi prin aceste metode au fost prezentaţi în 1968 la Simpozionul Internaţional de Macromolecule de la Praga.

O mare parte din activitatea ştiinţifică aprofesorului Raul Mihail este dedicată unor *cercetări tehnologice* . Printre acestea se pot menţiona:

-la ICECHIM, sub indrumarea academicianului C.D.Neniţescu a executat lucrări de sinteză organică: mafarsenul, tetraclorura de siliciu, etilenclorhidrina, sulfatiazolul (sinteză aplicată industrial);

-în colaborare cu profesorul V.Vîntu a studiat obţinerea clorurii de vinil; lucrarea a fost distinsă cu Premiul de Stat, clasa I (1954) şi ulterior aplicată la scară industrială;

- la ICECHIM, în calitate de coordonator al unor colective de cercetători, a îndrumat lucrări în următoarele domenii : sinteza acidului cianhidric din metan, amoniac şi aer, cu rezultate care au fost preluate de firme constructoare de asemenea reactoare, copolimerul de clorură şi acetat de vinil, clorurarea polietilenei, plastifianţi şi auxiliari, prelucrarea policlorurii de vinil, sinteza polietilentereftalatului etc.

Activitatea de cercetare tehnologică a profesorului Raul Mihail s-a concretizat sub forma unor convenţii şi contracte de cercetare cu unităţi productive sau institute de cercetare şi proiectare, forma nouă de colaborare pe care a iniţiat-o în cadrul Catedrei de Inginerie Chimică. Acestea au fost numeroase şi se referă la domenii diverse.

Citãm câteva dintre acestea: proiectul unei instalaţii experimentale pentru studiul cracării dicloretanului sub presiune; modelarea reactoarelor catalitice gaz-solid cu aplicaţii la dehidrogenare; modelarea şi simularea reactoarelor chimice; proiectarea tehnologică a unor utilaje chimice; modelarea regimului termic al unui reactor pentru polimerizarea clorurii de vinil; modelarea şi simularea procesului de polimerizare a caprolactamei; modele matematice pentru piroliza hidrocarburilor lichide, modelarea şi simularea sistemului convecţie-radiaţie-reacţie a cuptorului de piroliză a etanului; optimizarea proceselor chimice.

O deosebită importanţa industrială o reprezintă lucrările dezvoltate în colaborare cu IECB (în prezent ZECASIN SA), pentru conversia metanolului în vederea obţinerii etilenei şi a benzinelor aromatice. Lucrările elaborate de profesorul Raul Mihail încă din 1980, în colectivul mixt de cercetare IECB-IPB, iniţiate ca răspuns la criza petrolului din anii 1970, când s-a impus lumii ştiinţifice problema găsirii de noi surse energetice, reprezintă o contribuţie românească remarcabilă, considerată de referinţă pe plan mondial.

În 1983 modelele cinetice ale conversiei metanolului la olefine şi benzine erau deja publicate în două reviste de prestigiu din străinătate. Analiza cinetică nu se limita la un cadru descriptivo-calitativ, mecanismul propus, foarte laborios şi complex,este analizat cu metode numerice proprii pentru estimarea parametrilor cinetici, având ca scop final modelarea cantitativă a procesului. După elaborarea modelelor cinetice pasul următor a fost modelarea matematică şi proiectarea reactorului cu strat fluidizat de catalizator.

În cei aproape 40 de ani de activitate profesională, profesorul Raul Mihail a parcurs, succesiv sau în paralel, etapele - producţie, cercetare, proiectare, învăţământ - etape necesare formării *profesorului inginer-om de ştiinţă*, specializându-se în reactoare chimice.

În această ramura a avut realizări ştiinţifice şi didactice de prestigiu. Activitatea sa ştiinţifică, se caracterizează prin înalt nivel ştiinţific, prin finalitate aplicativă aducând de multe ori în ştiinţa românească idei originale. Multe din aceste lucrări sunt cunoscute şi apreciate în străinătate.

Activitatea sa didactică, perfecţionată continuu timp de 36 de ani, a fost exemplară din toate punctele de vedere. Toate cursurile sale, atât cele ale învăţământului universitar cât şi cele ale învăţământului postuniversitar, se disting atât prin sistematizarea judicioasă a conţinutului cât şi prin modul clar, natural şi atractiv al predării. Prin folosirea consecventă a metodelor matematice de soluţionare a problemelor inginereşti, a reuşit să facă accesibile studenţilor subiecte de mare dificultate teoretică.

Bun teoretician, dar şi bun cunoscător al industriei chimice, a ajuns prin teorie avansată la finalizări tehnologice.

A fost un adevarat *deschizător de drumuri*. Este *întemeietorul şcolii româneşti de reactoare chimice*, şcoală care s-a alineat nivelului internaţional, a fost recunoscută peste hotare prin realizările ştiinţifice publicate şi care se dezvoltă în continuare.

A iniţiat şi a ţinut pentru prima dată în ţara noastră un curs de *ingineria proceselor biochimice* şi a fost promotorul lucrărilor de modelare şi simulare a reactoarelor biochimice.

A introdus pentru prima dată în Facultatea de Chimie Industrială metodele matematice de lucru asistate de calculatorul numeric - ridicând nivelul pregătirii studenţilor la cel cerut de învăţământul din şcolile superioare recunoscute pe plan mondial.

Un tragic accident de munte, în septembrie 1985 a pus capăt acestei vieţi exemplare dăruită şcolii, ştiinţei şi industriei chimice româneşti. Dispariţia profesorului a însemnat pentru toţi care l-au cunoscut şi cu care a colaborat, dispariţia unui etalon.

Un etalon de muncă în exemplificarea personală a eforturilor pe care trebuie să le faci pentru a culege roadele muncii, a valorii pe care o are timpul care ne-a fost dat şi pe care nu trebuie să-l risipim chiar dacă "prisecarul nu vine să culeagă mierea".

Un etalon de dascăl cu dragoste pentru studenţi, sever cu cei care nu depuneau suficientă muncă, cu răbdare şi înţelegere pentru cei care o făceau, cu încurajare şi sfaturi pentru cei dotaţi şi pe care îi simţea că pot merge pe propriile picioare, profesorul Mihail acorda o deosebită grijă fiecărei prelegeri, chiar dacă o ţinea de ani de zile, îmbogăţirii ei cu ultimele rezultate din literatură, ilustrării celor predate la curs cu exemple la seminarii, proiecte şi experimente în laborator.

Un etalon în munca de cercetare ştiinţifică pentru care nu a precupeţit eforturi şi mijloace de a se documenta la zi chiar în perioadele cele mai grele, pentru a se compara cu alţii, cu cei mai buni în domeniu, pentru a deschide şi introduce noi domenii de cercetare. Nu vom şti niciodată codul culorilor prin care profesorul îşi ilustra ideile găsite în articolele citite. Ne vor rămâne ca amintire manuscrisele colaborărilor noastre, marcate pe margine sau la sfârşit de comentariile şi observaţiile profesorului pline de surprize în limbă şi stil. În această colaborare ne-a învăţat să stăm pe picioarele noastre, să ne găsim subiectele preocupărilor noastre în literatura originală, în colaborarea cu întreprinderi şi institute de cercetare,în contactele personale cu foştii noştri studenţi.

Un etalon de om de cultură. Ne-a aratat că depinde de noi să găsim timpul necesar aplecării asupra muzicii, literaturii, culturii universale, asupra naturii şi tainelor ei.

Toate acestea au fost îmbrăcăte de Profesorul Raul Mihail într-o conduită omenească şi modestie de excepţie şi am dori aici să-i mulţumim doamnei Mihail pentru viaţa sa de familie armonioasă, pentru sacrificiile care le-a făcut, astfel încât Profesorul a putut să acorde practic tot timpul meseriei căreia i-a dedicat întreaga viaţă.

Bibliografie

1. MIHAIL, R., Prelucrarea materialelor plastice ,ed. I-a,Ed. Tehnică,Bucureşti ,1959
2.MIHAIL, R., Prelucrarea materialelor plastice ,ed. II-a, (revăzută şi adaugită) Ed. Tehnică, Bucuresti 1963
3. MIHAIL, R. şi CÂRLOGANU, C., Reactoare în industria chimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1963
4. MIHAIL, R., În lumea moleculelor gigant, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti 1963
5. VELEA, I.şi MIHAIL, R., Tehnologia sintezei monomerilor, Ed. Tehnică, Bucuresti, 1966
6. MIHAIL, R.,, Sinteze de monomeri, Ed. C.D.P.C., Bucureşti, 1967
7.MIHAIL, R. şi CÂRLOGANU, C., Reactoare în industria chimică,(Editie în limba rusă revăzută şi adaugită) Ed. HIMIA, Leningrad 1968
8. MIHAIL, R., Reactoare chimice ,analiză, dimensionare, Institutul Politehnic Bucureşti, 1972
9. MIHAIL, R., Modelarea reactoarelor chimice, Ed. Tehnică, Bucureşti ,1976
10.MIHAIL, R., O introducere în strategia experimentării, Ed.Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1976
11.MIHAIL, R., Simularea proceselor chimice (Schiţă de curs), Institutul Politehnic Bucuresti, 1978
12. MIHAIL, R., Reologie aplicată la prelucrarea polimerilor, Institutul Politehnic Bucureşti, 1979
13VÂNTU, V., MIHAIL, R., MĂCRIŞ, V. şi IVĂNUŞ, G., Piroliza hidrocarburilor, Ed. Tehnică,Bucuresti ,1980
14.MIHAIL, R.şi MUNTEAN, O., Reactoare chimice, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti 1983
15.MIHAIL, R. şi ŞTEFAN, A., Reologie aplicată la prelucrarea polimerilor, Institutul Politehnic Bucureşti, 1985
16. MIHAIL, R.,Metode cinetice de polireacţii, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti ,1986
17. MIHAIL, R. şi GROZEANU, I.,Estimarea secvenţială aplicată sistemelor chimice, Ed. Academiei RSR, Bucureşti, 1986
18. MIHAIL, R., MUNTEAN, O. şi LAVRIC, V., Ingineria proceselor biochimice, Institutul Politehnic Bucureşti, 1988
19. MIHAIL, R. şi ŞTEFAN, A., Simularea proceselor de prelucrare a polimerilor, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1989
20. MIHAIL, R., MUNTEAN, O., BOZGA, G., NAGY, I., JUNCU, G., LAVRIC, V., MARIA, G., TEODORESCU, C. şi STRAJA, S., Proiectarea reactoarelor chimice, Institutul Politehnic Bucuresti, 1985, 1987

VIORICA DOBRESCU

Amintiri despre profesorul Raul Mihail

Nouă, celor care l-am cunoscut, ne este greu şi acum să evocăm la trecut personalitatea Profesorului Raul Mihail. Însăşi existenţa sa reprezenta pentru noi un reper de soliditate profesională şi morală, de delicateţe umană: ştiam că, la nevoie, ne putea asculta şi înţelege, se putea entuziasma de o idee originală sau sugera trasee surprinzător de ingenioase pentru selecţionarea unor probleme ştiinţifice. Cu o remarcabil de egală disponibilitate pentru oricare dintre colaboratorii săi, mai tineri sau mai vârstnici, şi indiferent de treapta ierarhică pe care se situa.

Plecarea sa din ICECHIM - pentru toţi cei cu care lucrase - a creeat un gol pe care nimeni, în anii ce au urmat, nu l-a mai suplinit. Deşi ne-a durut foarte mult, această primă despărţire părea efemeră, pur accidentală. Când cercetările noastre ajungeau în impas, îl căutam - la IPROCHIM sau la Institutul Politehnic - şi, întotdeauna, Profesorul Raul Mihail ne încuraja, relevându-ne noi piste, mai fertile, de investigaţie. A doua sa dispariţie a fost însă definitivă iar noi, colaboratorii distinsului Profesor, am simţit-o ca o absurdă nedreptate, ca o imensă şi ireparabilă pierdere. Personal, pot spune că îmi lipsesc şi acum cunoştinţele sale, atât de ample în mai toate domeniile chimiei, informaţia tehnică uluitor de vastă, pe care o punea întotdeauna la dispoziţie cu generozitate, optimismul, umorul fin şi încrederea pe care reuşea să o transmită tuturor celor care îl consultau şi cărora le oferea, cu calm şi bunăvoinţă, sprijinul său îndatoritor.

Mulţi cercetători şi proiectanţi chimişti, între care mă număr şi eu, s-au bucurat de privilegiul de a-şi începe activitatea şi a se forma sub îndrumarea Domnului Profesor Raul Mihail. L-am cunoscut, ca şi alţi colegi, ca Director Adjunct Ştiinţific la ICECHIM. Zilnic trecea prin toate laboratoarele cu mersul său sigur dar destins, vădit preocupat să nu tulbure activitatea noastră, deschizând şi închizând fără zgomot uşile, care altfel scârţâiau îngrozitor; doar clinchetul discret al lanţului de chei care se învârtea quasi continuu în jurul degetului îi "trăda" prezenţa. Zilnic discuta cu cercetătorii programul, rezultatele experimentelor, modul de interpretare a acestora. A fost singurul director al institutului care s-a ocupat cu perseverenţă şi tact de pregătirea tinerilor pentru această atât de grea şi de pretenţioasă meserie - cercetarea, oferindu-le spijinul fără a-i umili, acordându-le exigenta şi stimulatoarea sa încredere, apărându-i, la nevoie. Dacă facultatea ne-a asigurat, mie şi altor cercetători, cunoştinţele ştiinţifice şi tehnice necesare, Domnul Profesor Raul Mihail ne-a învăţat cum se abordează, cum se desfăşoară şi cum se finalizează o cercetare, ne-a impus, prin propriul său exemplu, înaltele etaloane etice ale acestei dificile profesii, care cere dăruire, acurateţe, corectitudine şi responsabilitate. De la întocmirea temei de cercetare şi a programului de experimentări până la analiza şi aprobarea lucrării în sfatul tehnic, cercetătorii beneficiau de asistenţa Domnului Profesor Raul Mihail - model de perspicacitate ştiinţifică, rigoare analitică şi probitate profesională.

Mulţi ani după plecarea sa din ICECHIM, mi-am pregătit teza de doctorat sub îndrumarea Domnului Profesor Raul Mihail. A fost una dintre cele mai interesante şi mai plăcute perioade din activitatea mea. Discutam, săptămânal, diferite probleme teoretice şi practice legate de conţinutul tezei. În schimbul unui manuscris, îl primeam pe cel predat anterior, pe care Domnul Profesor Mihail îl analizase minuţios şi pe care notase - nu pe text, ci alături - diferite observaţii, întrebări, sugestii legate atât de fondul, cât şi de forma lucrării. Am păstrat manuscrisele şi, ori de câte ori le revăd, îmi reamintesc cu reală plăcere intelectuală sensurile, multiple şi adânci, ale însemnărilor sale. Şi astfel, în mintea mea, se reconstituie din nou personalitatea Profesorului Raul Mihail la impresionanta sa dimensiune profesională şi umană.

Dr. ing. VIORICA DOBRESCU, ROMPLAST S. A. Bucureşti

GHEORGHE MARIA
DAVID W. T. RIPPIN

Note Concerning the On-line Kinetics Identification by Using Parallel Short-cut/Recursive/Exact Estimators and a Knowledge Kinetic Model-Data Bank. Exemplification for a Catalytic Batch Process

This paper is dedicated to the memory of Professor Raul Mihail, founder of the Romanian school of Chemical Reactors and Chemical Reaction Engineering. The First author expresses his particular gratitude to the Professor R.Mihail for the high scientific level of supervision during the period of university studies, for M.Sc. and Ph.D. and as an assistant, for continuous support and encouragement in co-elaboration of many researches & papers, and for the generous help in crystallizing his own scientific path of developement.

C.Z.: 531. 3 : 541. 128

On-line concentration measurements from an isothermal semi-batch system, i.e. the liquid-phase acetoacetylation of pyrrole with diketene, are used for identification of a kinetic model. An integrated expert system, containing coupled estimation procedures and statistical analysis tools as well as a kinetic model data bank, chooses the most suitable structure for the kinetic model and subsequently identifies model parameters. With the increased availability of data during the run, refinements or structural changes in the kinetic model are performed automatically and parameter estimates are updated. A recently developed short-cut procedure (the Modified Integral transformation Procedure, MIP, Maria and Rippin, 1994a), is compared against classical direct methods. Interactive use of a kinetic model-data bank through a numerical transfer of information strategy allows adaption of the mechanism-based kinetic model structure. Multiple nonlinear state estimators of the Extended Kalman Filter (EKF) type are operated in parallel, while the MIP / kinetic data-bank allow information for switching between the EKFs and concerning mechanism and model structure. This on-line use of parallel direct (short-cut) estimation procedures is particularly suitable for real-time process supervision, control and optimisation purposes.

Introduction and scope of the work

Significant economic benefits, through both safety and performance improvements, can be realised in chemical processes by means of kinetic modelling and optimization. Adequate kinetic modelling can increase the reliability of reactor control and allows on-line process optimization (see for instance Filippi et al., 1989; Ruppen and Bonvin, 1992; Forbes and Marlin, 1993, Keeler and Blau, 1993). Most of the (batch) reactors are curently controlled by means of conventional temperature controllers, and mechanism-based kinetics information is either poorly utilized or even ignored. On the other hand, development of a sufficiently reliable kinetic model by traditional means calls for extensive and time consuming laboratory investigations, which may not be cost efficient for many speciality chemicals, or not immediately applicable to large-scale production processes due to the variability in raw-materials and operating conditions.Model - based control and optimization methods can benefit considerably from adequately processing on-line measurements to yield iproved state or parameter estimates. Classical recursive estimators such as the Extended Kalman Filter (*EKF*) infer state and parameter estimates from indirect

Dr. ing. GHEORGHE MARIA,Universitatea Politehnica, București, Facultatea de Chimie Industrială

measurements, but are sensitive to structural (kinetics/reactor) model mismatch and accuracy of prior (parameter/variance) knowledge (de Valliere and Bonvin, 1990). Different variants were developed in order to increase the solution reliability (see the review of Mihail and Grozeanu, 1986), for instance by cheking with a certain frequency *NLS* step (Jang et al., 1986), and/or considering control or input variables also affected by errors (Albuquerque and Biegler, 1994). Chemometrics methods (see Bonvin and Rippin, 1990, Prinz and Bonvin, 1992) attempt to identify and correct the reaction stoichiometry with the observation matrix, but satisfactory results are only achieved for low noise level, and after further kinetics checks. A combination of chemometrics and simulation/estimation techniques (Maria and Rippin, 1993) can improve the reliability in detecting structural model changes. Recently Maria and Rippin (1994a,b) developed a rapid short-cut (direct) method for approximate kinetic model/parameter identification (*MIP*). Compared to classical short-cut methods, MIP solution quality is increased considerably through addition of *AI* elements and transfer-of-information rules based on experience with similar processes stored in a kinetic data bank (Maria, 1993). With this increased availability of data, on-line MIP benefits from the information stored in the data-bank to indentify possible changes in model structure and parameters (Maria *et al.*, 1994).

It is the scope of this paper to investigate the advantage of parallel use of on-line *MIP* and *EKF* estimators (of different complexities), and sometime exact *NLS* steps in improving the solution reliability for a (semi-) batch process.

Experimental data and process modelling

In order to exemplify this analysis the on-line recorder data of Ruppen and Bonvin (1992) for the liquid-phase acetoacetylation of diketene with pyrrole was examined. The experiments carried out in a isothermal bench-scale semi-batch reactor (50°C). Initially,the reactor is filled with a 0.731 mole/l solution of pyrrole in toluene and a small quantity of pyridine (noted Py) as a catalyst is added.

The feed consists of a 5 mole/l solution of diketene in toluene and is continuously added to the reactor as depicted in Fig.1. Starting from some prior information concerning the reaction mechanism a possible four-reactions reduced kinetic scheme is selected from the kinetic model-data bank:

$$\begin{array}{lll} P + D \xrightarrow{k'_1} PPA \text{ (main pont)}; & D \xrightarrow{k'_3} E & \\ D + D \xrightarrow{k'_2} DHA; & PPA + D \xrightarrow{k'_4} F & (1) \end{array}$$

where **P**=pyrrole; **D**=diketene; **PAA**=2-aceto-acetyl-pyrrole; **DHA**=dehydroacetic acid; **E,F**=lumps of various secondary products. Further on-line checks will render evident the significance of each reaction steps.The concentrations of the three observed species (**D,DHA, PAA**) are measured chromatographically approximately each 20 minutes. The optimal feeding policy (Fig.1) is determined by using the on-line regressed kinetic model and concentration predictions for minimisation of the final batch times under some end-point constraints (see details of Ruppen and Bonvin, 1992), not discussed here. Assuming perfect mixing fluid circulation model (Mihail, 1963, 1976, 1983) in the isothermal reactor and a 2nd order kinetic model based on the assumed elementary steps (1), the the four parameters **k** (which include the initial concentration of the catalyst) are to be estimated.

Estimation Procedure

For a proposed kinetic model structure there are two type of parameter on-line estimation procedures: the direct and indirect (iterative) search procedures based on a data set (see for instance the review of Hosten 1979, Vajda et al., 1986), and the recursive procedures based on the last identified set of parameters and, in many cases, on the linearized form of the model (see the parameter/states estimators based on the EKF theory, for instance Liung, 1987; Rao and Qui, 1993).

The direct (short-cut) methods use the transformation of the Ordinary Differential Equation (ODE) model into a (non-)linear (over-) determined algebric set whose coefficients include the experimental data, and find the parameters by solving it. Because these methods are very sensitive to the experimental noise, they are usually used for generating an initial parameter guess. Short-cut estimates were generated in this paper by means of two direct methods: the Integral transformation Procedure (*IP*, Himmelblau et al.,

1967), and the Modified Integral tranformation Procedure (*MIP* of Maria and Rippin, 1994a for isothermal case, and Maria and Rippin, 1994b for nonisothermal/recursive estimation case). The direct methods, although not possessing the desirable statistical properties of the *NLS* approach (i.e. unbiased estimates, efficiency and consistency, Hosten, 1979), are used because of their speed (requiring only one model evaluation in comparison with at least one hundred times that for *NLS* steps) and simplicity. Elaborated combinations of direct and indirect methods improve the parameter solution reliability and subsequent *NLS* convergence rate (Vajda et al., 1986; Maria and Muntean, 1987; Maria, 1989, 1993). Starting from the *IP*, which applies an integral operator to the differential balance equations of the observed species, the *MIP* defines some transfer function T which numerically takes into account similarities between the studied process (C,t) and an analogous (known) one (C', t', k',V',), usually selected from a kinetic model-data bank:

$$k = T(k', C, t, C', t', r, r', \int C dt, \int C' dt') ; \qquad V = [v_{ij}]$$

$$v_{ii} \approx \sum_j^p (\partial T_i / k_j')^2 v_{jj}' + \sum_j^B \sum_u^n (\partial T_i / C_{ju}')^2 \sigma_{ju}^2 + \sum_j^B \sum_u^n (\partial T_i / C_{ju}')^2 \sigma_{ju}'^2; \qquad (2)$$

(t = time; C,C' = species concentrations; r,r' = reaction rates; V,V' = parameter variance-covariance matrices; σ,σ' = the experimental noise level; p,p' = number of parameters; B = number of observed species; n,n' = number of runs;). *MIP* uses some AI (artificial inteligence) elements for rapidly detecting similarities between current data (C,t) and data sets/model structures from a knowledge bank of kinetic models and data. To facilitate such calculations in the scaled concentration-time domains, the curves are classified as: monotonic continous decreasing (increasing), with one extremum (intermediate species), or a mixture of these. Similarities between two analogous processes are checked by analysing the number of species, the species trajectory types on different curve portions, plotting of reaction rate and mean concentration ratios, and other indicators. For such rapid model / data checks in an on-line process estimation rule, the experimental concentration trajectories are correlated by means of a (smoothed) spline aproximation. The main advantage of the transfer-of-information MIP compared to classical direct method is its greater reliability in generating a valuable initial guess for multimodal / nonlinear problems. This initial guess is usually close to the exact NLS solution. The rule is computationally advantageous, implying no iterative steps, but only algebraic manipulations with a computation speed comparable to that of short-cut procedures. By storing the *MIP* relationships for different kinetic model clases in a data-bank, the *MIP* can be integrated into an expert system which, for a given data set (C,t), allows fast and repeated checks of proposed kinetic structures, if necessary by deleting / adding reaction steps. The kinetic expert system presents a complex structure (see details of Maria, 1993),which connects the model-data bank with a library of direct / indirect / statistical tests procedures. Thus, a systematic inadequacy of the model identified with *MIP* based on a larger amount of on-line data could be rapidly analysed by comparing results from different estimators for the same or a modified model structure. Such a rule increases estimate reliability by preventing failure of the estimation rule because of inappropiate model structure or high noise level in a certain operating-time domain. This situation frequently occurs with complex kinetics, where the observability of intermediate species may vary considerably during reaction time.

Refined estimates are obtained by means a *NLS* method, i.e. the Concomitant-Parameter-Estimation-Model-Reduction (*CPEMR*) of Maria (1989). The method uses a combination of *NLS* and statistical ridge selection analysis steps that is able to automatically reduce / extend the kinetic model during estimation iterations. The parameter estimation objective function is selected according to the form of the noise (see review of Froment and Hosten, 1981). Denoting by SSR the Sum of Squares of Residuals, the objective function is taken here as $SDSSR = \sqrt{SSR / (nB)}$. The use of a multimodal adaptive random search (*MMA* of Mihail and Maria, 1986, commented by Edgar and Himmelblau, 1989) provides improved reliability in reaching the global optimum for nonlinear model / constrained cases compared to the classical methods.

The recursive estimation by means of the *EKF*-theory uses a successive state (denoted x, that is concentrations and batch volume in our case) and parameters (k) estimation in a recursive formula applied for the each new recorded data set:

$$[dx/dt\ dk/dt]^T = [f^*(x, k, t)\ 0]^T + [\omega, 0]; \quad y_i = [C_{Di}, C_{DHAi}, C_{PAAi}]^T + \varepsilon; \quad \hat{y}_i = h([\hat{x}_i\ \hat{k}_i]^T);$$

$$[\hat{x}_{i+1}\ \hat{k}_{i+1}]^T = f([\hat{x}_i\ \hat{k}_i]^T) + L_i[y_i - h([\hat{x}_i\ \hat{k}_i]^T)]; \quad L_i = [F_iP_iH_i^T + GSJ^T][H_iP_iH_i^T + JRJ^T]^{-1};$$

$$P_{i+1} = F_i P_i F_i^T + GQG^T - L_i [H_i P_i H_i^T + JRJ^T] L_i^T; \quad (3)$$

where:

$F_i = [\partial f/\partial[\hat{x}\ \hat{k}]_i^T]$, $H_i = [\partial h/\partial[\hat{x}\ \hat{k}]_i^T]$, $G_i = [\partial[x_{i+1}\ k_{i+1}]^T/\partial\omega]$, $F_i = [\partial f/\partial\varepsilon]$,

$$E\left\{\begin{bmatrix}\omega_i\\ \varepsilon_i\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\omega_j^T & \varepsilon_j^T\end{bmatrix}\right\} = \begin{bmatrix}Q & S\\ S & R\end{bmatrix}\delta(i-j) \quad (4)$$

(the state and the measurement noise covariance is taken here as $R = \sigma^2 I$, $Q = \alpha\sigma^2 I$, $S = 0$; α is a tuning factor, I the identity matrix, σ^2 the noise level).

The *EKF*-based estimators are dependent on the noise level, the selected (quasi-) liniarized form of the model, and of the some tuning parameters and forgetting factor (see the details of Maria *et al.*, 1994). Based on the discrete-time linearized form of the process model, two different type of *EKF* estimators are implemented in parallel with the other selected procedures: *EKF3* with only k_1 - k_3 parameters considered, and *EKF4* considering the whole model. As parameter prior, the NLS solution $\hat{k}_0$, obtained after n=4 runs is used, together with their corresponding approximate variances. The integration of the dynamic model is performed by using a 3rd order Runge-Kutta rule, while a 1st order Euler discretization suffices to compute the model function derivatives.

The estimate quality analysis is based on the linearization of the model around the estimate value. Because highly correlated observations are usually eliminated from the estimation criterion and no more accurate information is avaible, the noise matrix is assumed to have a constant-diagonal form of $\sigma^2 I$. The parameter statistical inference tests considered in the analysis are the t-test, the parameter intercorrelations, 95% parameter confidence interval, and Hoerl and Kennard (1970) ridge test (i.e. the rations λ/σ^2 where λ denotes the eigenvalues attached to the parameters in the J^TJ matrix, where J denotes the Jacobi matrix of the *ODE* model). Moreover *CPEMR* (Maria, 1989 and discussion of Maria and Rippin, 1993) tests for significance of the model parameters, by computing, in different locations of the parameter-error function space, the ridge trace and a derived indicator. Associations between small λ/σ^2 and fictitious parameters are made according to the coefficient of greatest magnitude in the corresponding eigenvectors. Possible reductions of the model during *CPEMR* iterations are taken one-by-one to avoid bad decisions that reject significant parameters due to artificially inflated tests on the ground of high intercorrelations (Iordache et al., 1991; review of Maria, 1992).

The extended / reduced model global adequacy was analysed by comparing the standard deviation of the *SSR* with the observed species mean concentrations C_m, for a constant noise independent of the observation. An *MAI*-Model Adequacy Indicator, defined as Max [SDSSR/C_m], is used because the observed species concentrations present comparable values (in an approximative ratio of 1:1:2). The model is considered to be adequate if the *MAI* indicator has a value lower than 10-15%, and a satisfactory residual distribution is observed in the residual plot tests (Bates and Watts, 1988; Maria, 1992).

Results and discussion

Based on the analysis of the first four samples (Fig.1), application of *IP*, *MIP*, *NLS* (Fig.2) leads to a low model adequacy index (*MAI* = 331% for the *NLS* solution). Not unexpectedly, the *NLS* solution provides the lower bound for the *MAI*. Because of the small amount of information, statistical ridge analysis indicates a low estimate quality, so that parameter k_4 is rejected from the model.

Because the significance of the 4th reaction in the model is expected to be low, two recursive estimators of different complexity, i.e. *EKF3* (*EKF* estimator based on the first 3 reactions), and *EKF4* (*EKF* estimator based on the 4 reaction model), are started at this point together with the model-based short-cut *MIP*. After the first 8 samples the transferred *NLS* (n=4) information is insufficient for *MIP* to give a good solution. By checking an extended structure from the data-bank with the *NLS* procedure, a reduced model with 3 parameters is chosen as begin more adequate compared to the previous one. The *EKF3* and *EKF4* indicate similar results, because of the unimportant k_4 parameter in the model.

For subsequent data points, the rapid *MIP* transfers information from the *NLS* solution with n=8. The parameter k_4 still remains negligible in the model, causing a high Jacobian condition number (not displayed here), that is low significance parameter tests. During the following experiments (samples no. 14-19), in spite of a continues increase in information about the process, the *MIP* indicates a continous decrease in solution quality / adequacy, the Jacobian condition number still maintaining high values.

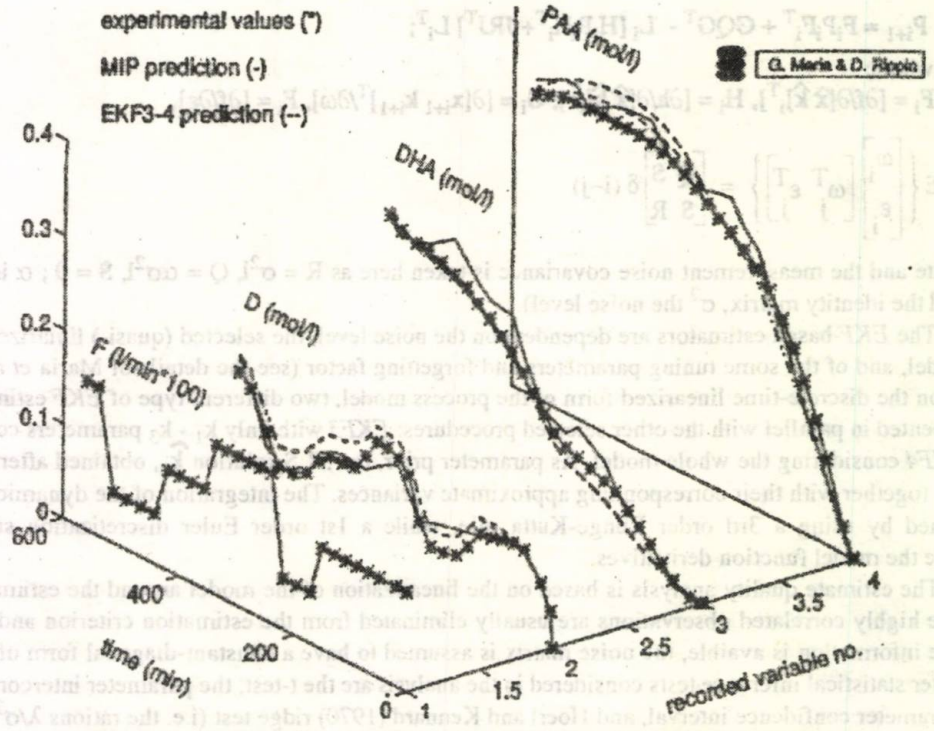


Fig. 1 On-line recorded experimental data and different procedure predictions

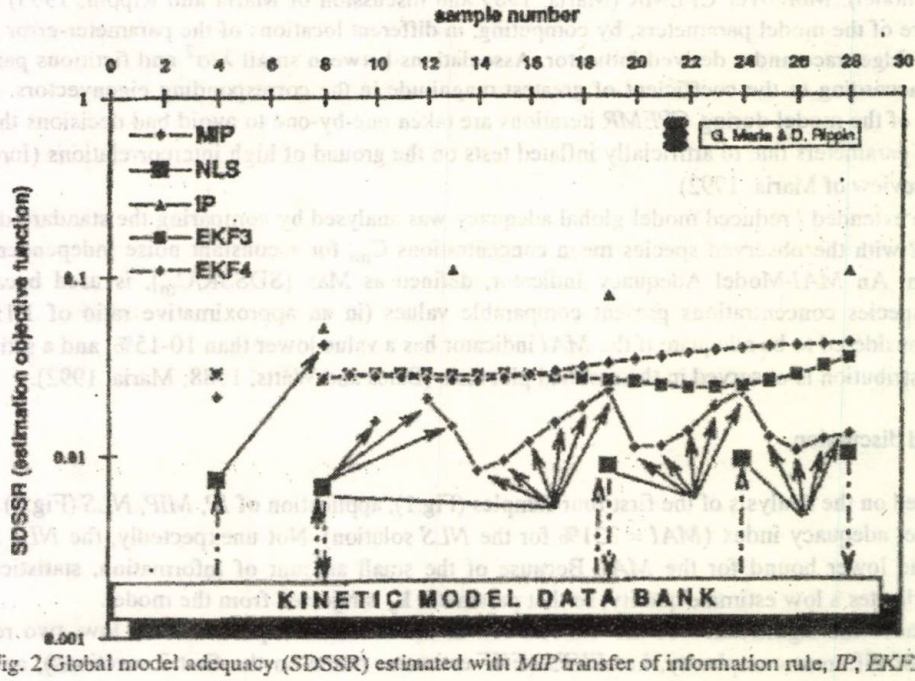


Fig. 2 Global model adequacy (SDSSR) estimated with *MIP* transfer of information rule, *IP*, *EKF3*, and *EKF4* during the on-line data quisition for the cased studied

Several sources of errors (imprecise model structure, data noise, *MIP* used historic basis in the information projection rule, similarity assumptions), could be responsible. This is why at sample no. 19, the operator decides to check again the kinetic expert data-bank to look for a possibile change in model structure. The obtained *NLS* refined solution [SDSSR=0.0086, C_m = (0.0736, 0.0733, 0.2098), *MAI* = 11.7%] of good quality indicates an extended model to be adequate, the parameter k_4 becoming significant, and the Jacobian condition number showing a significantly reduced value. By using the new history basis (solution *NLS* with n=19), the further *MIP* steps indicate sufficient model adequacy, except for the last two points (n = 23 and n = 24), which appear to be too 'far' for the *MIP* information projection rule.

This supposition is confirmed by checking again the expert system data-bank at n = 24, generating a history basis for the further *MIP* rule step. The last portion of data is fitted extremely well by the *MIP* rule, the final *MIP* solution being very close to the exact *NLS* solution [*MAI* = 13.6%, k= (5.67,11.85,2.81,0.97)]. The *EKF3* and *EKF4* allow satisfactory predictions, although with poorer quality than MIP, because of the successive model linearization around the correct estimates. *EKF4* estimates are poorer than those of *EKF3* in this last data portion, due to the positive effect to the increased parameter significance (and thus reduced variances) in the estimation for the reduced model. Note that the classical short-cut *IP* leads to a poor quality solution in all cases.

As a first remark, the rapid and direct *MIP* could successfully replace the exact *NLS* to incorporate and evaluate additional information for the greater part of the run. The on-line estimates are obtained 300-500 times faster, comparable with the *EKF*-based estimators, and allow possible changes in the reaction mechanism to be detected. As a major difference, the *EKF* estimation is not able to clearly point out the possible change in the reaction mechanism, and to switch to a new kinetic model structure. The use of a global adequacy criterion is insufficient for interpreting the small significant reaction steps, usually involving poorly observable secondary products. That suggests the use of *EKF* in parallel with a *MIP*/ statistical tests / kinetic data-bank in checking (with a certain frequency) cases with uncertainty in prior model structure / parameters. Such a rule helps in using the most appropriate *EKF* estimator, and confirming the *MIP* conclusions according to the *EKF* behaviour.

All procedures are included in an integrated expert system (Maria, 1993) which is able to automatically detect changes in parameter significance / model adequacy as more data becomes available. This kinetic model structure alteration may be necessary in order to take into account the selectivities of new species that become significant in the product distribution, or a systematic model inadequacy with respect to some species. The analysis is analogous to that of Harmon et al. (1993) Where stoichiometric changes in the reaction mechanism are detected with the increase in the extent of the reaction, by analysing the singular value decomposition of the data matrix. The *MIP* successive analysis is more complete because it takes into account the reactions and time profiles of concentrations by statistically analysing the model adequacy / estimate quality level as the reactions progress in time. Moreover, the obtained kinetic parameters can be used for process optimisation, supervision and control purposes.

Acknowledgements. First author acknowledges financial support in preparing this work from the ETH Zurich - Kredite fur Unterricht und Forschung.

References

- Albuquerque, J.S. and L.T. BIEGLER. 1994, Decomposition Algorithms for On-Line Estimation with Nonlinear Models, Carnegie Mellon Univ., Pittsburgh (PA), Paper submitted for publishing *Comp. Chem. Eng.*
- Bates,D.M. and D.G. Watts, 1988, *Nonlinear Regression Analysis and Its Applications*, Wiley, New York
- Bonvin,D. and D.W.T. Rippin. 1990, Target Factor Analysis for the Identification of Stoichiometric Models, *Chem. Eng. Sci.* 45, 3417-3426
- Edgar, T.F. and D.M. Himmelblau. 1989, *Optimization of Chemical Processes*, McGraw-Hill, New York
-Filippi, C., Bordet, J., Villermaux, J., Marchal, S., and C.Georgakis. 1989, Batch Reactor Optimization by Use of Tendency Models, *Comp. Chem. Eng.* 13, 35-47
- Froment,G.F. and L.H. Hosten. 1981, Catalytic Kinetics: modelling, In: *Catalysis: Science and Technology* (L.Anderson and M.Boudart, Eds), Verlag, Berlin, vol.2, pp. 97-170
- Forbes, J.F and T.E. Marlin, Model Accuracy requirements for Real Time Optimization, 1993, AIChE Annual Meeting, Nov. 7-12, St.Louis(MO), paper # 150a8
- Harmon, J.L., Duboc,P. and D.Bovin. 1993, Application of Factor Analysis to the Resolution of Biochemical Reaction *Networks*, *Proc. ESCAPE3 Symp.*, Graz (Austria)
- Himmelblau,D.M., Jones, C.R. and K.B. Bischoff. 1967, Determination of Rate Constants for Complex Kinetics Models, Ind.Eng. Chem. Fundam. 6, 539-543
- Hoerl, A.E. and Kennard, R.W. 1970, Ridge Regression: Biased Estimation for Non-Orthogonal

Problems, *Technom.* 12, 55-82
- Hosten, L.H. 1979, A Comparative Study of Short-Cut Procedures for Parameter Estimation in Differential Equations, Comp. Chem. Eng. 3, 117-126
- Iordache, O., Maria, G. and S.Corbu. 1991, *Statistical Modelling and Parameter Estimation of Chemical Processes*, Romanian Academy Publ. House, Bucharest
- Jang,S.S., B. Joseph and H. Mukai. 1986, Comparison of Two Approaches to On-Line Parameter and State Estimation of Nonlinear Systems, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25, 809-814
- Keeler, S. E. and G.E. Blau. 1993, Incorporating Statistical Concepts into Process Optimization Studies, *FOCAPO Symp.*, Snowmass, Colorado (CO)
- Ljung, L.1987, System Identification: theory for the user, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (NJ)
- Maria, G. and O.Muntean. 1987, Model Reduction and Kinetic Parameters Identification for the Methanol Conversion to Olefins, *Chem. Eng. Sci., 42*, 1451-1460
- Maria, G. 1989, An Adaptive Strategy for Solving Kinetic Model Concomitant Estimation - Reduction Problems, *Canad. J. Chem. Eng. 67*, 827-832
- Maria, G. 1992, Model Adequacy, Lack-of-fit and Parameter Estimate Quality Tests, Internal Research Report, TCL-ETH, Zurich
- Maria, G. 1993, Expert System for ODE Chemical Kinetic Model Identification by Using a Transfer of Information Numerical Strategy, *Comp. Chem. Eng. 17*, S435-S440
- Maria, G. and D.W.T. Rippin. 1993, Note Concerning Two Techniques for Complex Kinetic Pathway Analysis, Chem. Eng. Sci. 48, 3855-3864
- Maria, G. and D.W.T. Rippin. 1994a, Modified Integral Procedure for the transfer of Numerical Information in Kinetic Model Identification, Paper submitted for publishing
- Maria,G. and D.W.T. Rippin. 1994b, Modified Integral Procedure (MIP) Used as Reliable Short-Cut in Mechanistical Based ODE Kinetic Models Estimation: Non-Isothermal and Dynamic Process Cases, Paper prposed for *ESCAPE5 Conf.*, Bled (Slovenia), 1995
- Maria,G., P. Terwiesch and D.W.T. Rippin. 1994, Reliable On-line Kinetics Identification for a Semi-Batch Process by Parallel Use of Short-Cut Transfer-of-Information Rule and Recursive Estimators, Paper partially presend at the AIChE'93 Annual Meeting, St. Louis (MO), 1993, and submitted for publishing
- Mihail,R. 1963, 1976, 1983, Chemical Reactors Modelling, Tech.Books Publ. house, Bucharest
- Mihail,R. and G.Maria. 1986, A Modified Matyas Algorithm (MMA) for Random Process Optimization, Comp. Chem. Eng. 10, 539-544
- Mihail, R.and I.Grozeanu. 1986, *Sequential Estimation Applied to Chemical Systems*, Romanian Academy Publ. House, Bucharest
- Prinz, O. and D. Bonvin. 1992, Monitoring Discontinuous Reactors using Factor-Analytical techniques, *IFAC Symp. DYCORD+*, College Park (MD)
- Rao, M. and H. Qui. 1993, *Process Control Engineering*, Gordon & Breach Publ., New York
- Ruppen, D. and D.Bonvin. 1992, On-line Estimation and Optimization of an Experimental Semi-Batch Reaction System, *AIChE Annual Meeting*, Miami (FL)
- Vajda, S., Valko, P. and A.Yermakova. 1986, A Direct-Indirect Procedure for Estimation of Kinetic Parameters, *Comp. Chem. Eng.* 10, 49-58
- de Valliere, P. and D. Bonvin. 1990, Application of Estimation Techniques to Batch Reactors. 3. Modelling Refinements which Improve the Quality and Parameter Estimation, *Comp. Chem.* Eng. 14, 799-808.

Intrat în redacție : 16 VI 1994

GHEORGHE JUNCU

Rezolvarea modelului matematic al reactoarelor cu catalizatorul dispus la perete şi curgere axială folosind metoda multigrid

C.Z.: 66. 023 : 66. 097

This article presents the multigrid method application to solving the mathematical model equations for a porous catalyst wall reactor with axial flow. The considered mathematical model, made up of a non-linear equations for the solid phase and partial derivatives diffusion-reaction and a linear, first order, ordinary differential equations system for fluid, phase is the one proposed by Mihail and Teodorescu (1). The descritization method employed is the centered finite differences. The non-lineary algebric system got by descritization is solved with the non-linear, multigrid algorithm (FAS variant [2]). The multigrid, interation components are: V cycle with 2+1 smoothings on each level, full weight restriction, bilinear interpollation prolongation, Gauss-Seidel relaxation method (lines variant). The maximum convergence rate was gol when the fluid-phase variables (corresponding to the ordinary differential equations system) are not modified by the coarse grid correction. All simulations were done on a wide range of parameters variation, avoiding the steady state multiplicity area [3].

Reducerea costului energetic al pompării fluidelor prin stratul catalitic şi utilizarea cât mai eficientă a catalizatorului au dus, la începutul anilor 60, la ideea dispunerii catalizatorului numai în anumite zone din reactor. Soluţia concretă a acestei probleme a fost reactorul cu perete poros de catalizator (RPP). Comparativ cu tipurile clasice de reactoare catalitice, reactorul cu catalizator depus la perete prezintă următoarele avantaje (exceptându-le pe cele deja enumerate):

- limitarea efectelor de difuzie şi facilitarea controlului catalitic;
- posibilitatea utilizării unor zone cu activitate diferită.

În cazul limită, în care catalizatorul este un strat subţire depus pe peretele interior, reactorul se numeşte reactor monolit.

Utilizarea acestor tipuri de reactoare în tehnologiile de depoluare a mediului este notorie. De altfel, reactoarele monolit s-au impus atenţiei generale în condiţiile adoptării legislaţiilor privind limitarea noxelor emise de gazele de eşapament ale autovehiculelor rutiere.

Modelele matematice ale RPP au fost finalizate la sfârşitul deceniului 8 şi începutul deceniului 9. Datorită modului de dispunere a catalizatorului modelele matematice ale acestor reactoare sunt modele eterogene. Studiile, care pot servi ca referinţă în domeniu, sunt Young şi Finlayson [4] şi Mihail şi Teodorescu [1]. Principalele caracteristici ale acestor modele, prezentate de Mihail şi Teodorescu [1] sunt reluate în tabelul 1.

În mod uzual, pentru simularea RPP sunt utilizate modele dimensionale, care ignoră transferul de proprietate în direcţia normală la curgere. Există situaţii, puse clar în evidenţă în [1], [5], [6], când ipoteza menţionată anterior îşi pierde valabilitatea. În acest caz modelul matematic al reactorului este format din ecuaţii cu derivate parţiale (EDP).

Dr. ing. GHEORGHE JUNCU, Universitatea Politehnica Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE MODELELOR PROPUSE PENTRU RPP

Autor	Smith şi Carberry [13]	Young şi Finlayson [4]	Votruba et. al.[12]	Mihail şi Teodorescu [1]
Faza fluid	Convecţie şi difuzie	Convecţie şi difuzie	Convecţie	Convecţie
Faza solid	Reacţie de suprafaţă şi conducţie termică	Difuzie şi reacţie în tot volumul de catalizator	Reacţie de suprafaţă şi conducţie termică în direcţia de curgere	Difuzie şi reacţie în tot volumul de catalizator

Metoda multigrid (MG) este considerată de Brandt [2] "filozofia naturală" de rezolvare a sistemelor algebrice rezultate prin discretizarea EDP. Proprietatea remarcabilă a acestei metode este dată de numărul de operaţii necesare rezolvării unui sistem algebric de N ecuaţii cu N necunoscute, număr care este proporţional cu N (în comparaţie cu alte metode pentru care acest număr este proporţional cu N^{α},$\alpha>1$). Acest aspect este propriu metodelor "optime" de rezolvare a sistemelor algebrice. Lucrările fundamentale ale metodei MG sunt [2], [7], [8]. În limba română se poate consulta [9].

Scopul principal al acestei lucrări este aplicarea metodei MG la rezolvarea ecuaţiilor modelului matematic al RPP propus de Mihail şi Teodorescu [1].

Modelul matematic al reactorului

Reactorul cu perete poros este un tub cu simetrie axială şi pereţii poroşi imersat într-un fluid în mişcare. Fizic, reactorul este prezentat în figura 1. Fenomenele care au loc în orice punct din reactor sunt transferul de masă şi căldură şi reacţia chimică. Reacţia chimică se consideră ireversibilă de ordinul întâi.

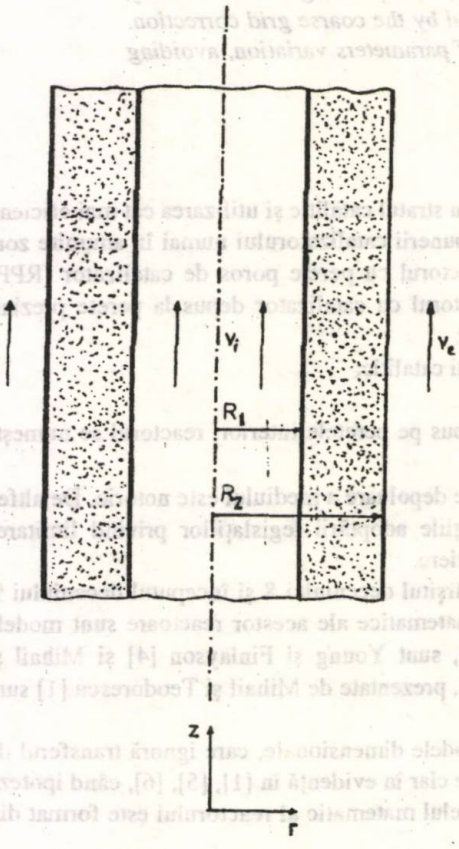


Fig. 1. Modelul fizic al reactorului cu catalizatorul depus la perete şi curgere axială

Pentru finalizarea modelului matematic al reactorului se consideră valabile următoarele ipoteze:

1) regimul de circulaţie al fluidului este cu deplasare ideală;

2) reactorul se consideră mediu anizotrop; valorile difuzivităţilor (termică şi de masă) diferă în cele două direcţii, axială şi radială;

3) proprietăţile fizice şi chimice ale fluidului şi solidului nu sunt afectate de variaţia de temperatură şi concentraţie;

4) regim staţionar.

Ipoteza 1 este acceptată ca o aproximare suficient de exactă a regimului turbulent. Young şi Finlayson [4] demonstrează însă că o relaţie de acelaşi tip poate descrie (global) la fel de bine şi regimul laminar. Problema este determinarea cât mai corectă a valorilor coeficienţilor de transfer interfazici. Ipoteza 2 este mai puţin uzuală dar pe deplin justificată practic. Anizotropia peretelui catalitic este rezultatul tortuozităţilor diferite ale porilor datorată procesului tehnologic de obţinere a catalizatorului.

Considerând pierderea de presiune neglijabilă, modelul matematic al reactorului este format din ecuaţiile de bilanţ termic şi de masă ale fiecărei faze. Exprimate în mărimile adimensionale:

- conversia ($X = (C_0-C)/C_0$) pentru ecuaţia de transfer de masă;
- temperatura adimensională ($\theta= (T-T_0)ER/T_0^2$) pentru ecuaţia de bilanţ energetic.

Aceste ecuaţii au practic aceeaşi formă. Notând cu Y variabila adimensională (Y poate fi atât conversia, cât şi

temperatura adimensională) expresia standard a modelului matematic este:

-faza solidă

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} + f(r)\frac{\partial Y}{\partial z} + \varepsilon\frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} + \psi(Y) = 0,0$$

unde: $f(r) = (R_2\text{-}R_1)/[R_1+r(R_2\text{-}R_1)]$

-faza fluidă:

$$\frac{dY_G}{dz} + \alpha(Y_G - Y) = 0,0$$

cu condițiile la limită pentru faza solidă:

$$z = 0,0; \qquad \frac{\partial Y}{\partial z} + A(Y_{G,0} - Y) = 0,0$$

$$z = 1,0; \qquad \frac{\partial Y}{\partial z} = 0,0$$

$$r = 0,0; \qquad \frac{\partial Y}{\partial z} + Bi(Y_G - Y) = 0,0$$

$$z = 1,0; \qquad \frac{\partial Y}{\partial z} + Bi'(Y_G - Y) = 0,0$$

și condițiile inițiale pentru faza fluidă:

$$z = 0,0;\ Y_G = Y_{G,0}$$

Parametrii, care apar în ecuațiile (1), au o semificație diferită pentru $Y=X$, respectiv $Y=\theta$. Definirea acestor parametri pentru fiecare ecuație în parte este prezentată în tabelul 2. Indicii *i* și *e* se referă la suprafața internă, respectiv externă a reactorului. Indicele *0* indică valorile variabilelor la $z=0,0$. Sunt indiciate doar variabilele fazei fluide cu *G*. Coeficientul α are o dublă definire, întrucât ecuațiile de bilanț ale fazei fluide se scriu pentru ambele suprafețe ale reactorului. Parametrii *B*, γ și φ (modulul Thiele) sunt definiți de relațiile:

$$B = \frac{-\Delta H_R C_0 D_{eff,r}\gamma}{\lambda_{eff,r} T_o}; \qquad \gamma = \frac{E}{R_G T_o}; \qquad \varphi = \sqrt{\frac{(R_2-R_1)\, k_0^{e^{-\gamma}}}{D_{eff,r}}};$$

R_2 și R_1 au semnificația prezentată în figura 1.

Tabelul 2

DEFINIREA COEFICIENȚILOR ȘI EXPRESIILOR DIN ECUAȚIILE MODELULUI MATEMATIC

Cantitate	$Y = X$	$Y = \theta$
A	$k_{m,i} L/D_{eff,z}$	$k_{t,i} L/\lambda_{eff,z}$
Bi	$k_{m,i} (R_2 - R_1)/D_{eff,r}$	$k_{t,i} (R_2 - R_1)/\lambda_{eff,r}$
Bi'	$k_{m,e} (R_2 - R_1)/D_{eff,r}$	$k_{t,e} (R_2 - R_1)/\lambda_{eff,r}$
α	$k_{m,i\,(e)} L\, \sigma_i / v$	$k_{t,i\,(e)} L\, \sigma_e / v$
ε	$D_{eff,z} (R_2 - R_1)^2 / D_{eff,r} L^2$	$\lambda_{eff,z} (R_2 - R_1)^2 / \lambda_{eff,r} L^2$
ψ	$\varphi^2 (1\text{-}X) \exp[\theta/(1+\theta/\gamma)]$	$B\varphi^2 (1\text{-}X) \exp[\theta/(1+\theta/\gamma)]$

Metoda de rezolvare

Din punctul de vedere strict matematic modelul analizat în acest capitol este un sistem de ecuaţii eliptice nelineare bidimensionale (ecuaţiile fazei solide), cuplat cu un sistem de ecuaţii diferenţiale ordinare de ordinul întâi lineare (ecuaţiile fazei fluide).

Ecuaţiile de bilanţ ale fazei solide sunt ecuaţii de difuzie - reacţie. Absenţa termenilor convectivi facilitează procesul de discretizare. Schema de aproximare discretă utilizată este schema cu diferenţe finite centrate. Precizia schemei este de ordinul doi, iar operatorul discret rezultat este pozitiv definit. Ordinul de precizie este suficient pentru un calcul corect al profilelor de conversie şi temperatură, folosind o reţea de discretizare acceptabilă (numărul de puncte ale reţelei nu este foarte mare). Modul de prelucrare a condiţiilor la limită este cel uzual, considerându-se că soluţia se poate prelungi neted, cu un pas, peste frontiera domeniului. Matricele locale ale discretizării au forma:

-pentru ecuaţia de bilanţ molar

$$\begin{bmatrix} & \varepsilon & \\ 1-\frac{h}{2}f(r) & -2-2\varepsilon-h^2\varphi^2 exp[\theta_{i,j}/(1+\theta_{i,j}/\gamma)] & 1+\frac{h}{2}f(r) \\ & \varepsilon & \end{bmatrix} X_{i,j}+h^2\varphi^2 exp[\theta_{i,j}/(1+\theta_{i,j}/\gamma)] = 0,0$$

-pentru ecuaţia de bilanţ termic

$$\begin{bmatrix} & \varepsilon & \\ 1-\frac{h}{2}f(r) & -2-2\varepsilon & 1+\frac{h}{2}f(r) \\ & \varepsilon & \end{bmatrix} \theta_{i,j}+h^2 B\varphi^2 (1-X_{i,j}) exp[\theta_{i,j}/(1+\theta_{i,j})] = 0,0$$

unde $h = h_r - h_z$ este pasul de discretizare.

Metoda de integrare numerică a ecuaţiilor fazei fluide este metoda trapezelor. Ordinul de precizie a metodei este tot doi. Nu are rost utilizarea unei metode mai sofisticate, cu ordin de precizie mai mare decât cel al discretizării ecuaţiilor fazei solide. Metoda trapezelor fiind o metodă implicită are şi avantajul de a fi necondiţionat A-stabilă. Pasul de integrare este constant şi egal cu pasul de discretizare a sistemului eliptic.

Definirea iteraţiei MG presupune precizarea următoarelor elemente:

- tipul de ciclu;
- operatorul de iteraţie (se mai folosesc termenii de operator de netezire sau relaxare);
- operatorul de prelungire;
- operatorul de restricţie.

Înainte de a intra în detalii privitoare la componenta ciclului MG trebuiesc discutate următoarele aspecte. După cum s-a precizat în debutul acestei secţiuni, modelul matematic este format dintr-un sistem de EDP cuplat cu un sistem ODE. Componentei discrete, care derivă din sistemul de EDP, i se poate aplica algoritmul MG în maniera clasică. Variabilele corespunzătoare sistemului de ODE pot fi tratate, într-o primă aproximaţie, după aceeaşi metodologie. Caracteristica acestor variabile este variaţia lor spaţială unidimensională. Precizarea elementelor iteraţiei MG se va face folosind terminologia uzuală dar, din motivele expuse anetrior, pentru fiecare element în parte se are în vedere atât varianta unidimensională cât şi cea bidimensională.

Ciclul utilizat este ciclul de tip V (varianta FAS pentru sisteme nelineare) [7], [9]. Numărul de iteraţii pe fiecare nivel premergător corecţiei de grilă rară este 2 şi respectiv 1 după aplicarea corecţiei de grilă rară. Operatorul de prelungire utilizat în interiorul unui ciclu este interpolarea lineară [7], [9]. Ponderea totală [7], [9] este utilizată ca operator de restricţie. Metoda de relaxare utilizată pentru variabilele fazei solide este algoritmul Gauss-Seidel. Datorită prezenţei anizotropiei varianta utilizată este relaxarea pe linii [9] (corect pe r-linii [10] întrucât toate valorile utilizate pentru coeficientul de anizotropie sunt subunitare). După aplicarea unui pas de iteraţie Gauss-Seidel pentru variabilele fazei solide se calculează variabilele fazei fluide prin integrarea cu metoda trapezelor.

Acurateţea soluţiei este măsurată de norma euclidiană discretă a reziduurilor. Programul a fost scris

în turbo - C şi rulat pe un calculator IBM PC 486 compatibil. În toate cazuriie s-au utilizat trei reţele. Reţeaua cea mai rară are 9x9 puncte cu h=0,1250, iar reţeaua cea mai fină are 33x33 puncte cu $h = 0{,}031250$.

Rezultate şi discuţii

Numărul mare de parametri (13) ai modelului matematic face dificilă alegerea metodologiei de analiză a comportării reactorului. Fiind un model eterogen se pot divide parametrii în două categorii: parametrii de reacţie B, ϕ,γ şi parametrii care caracterizează fenomenele de transfer, adică practic toţi ceilalţi parametri.

Din relaţiile de definiţie, cât şi din modelul fizic al reactorului rezultă că parametrii de reacţie sunt identici cu cei ai particulei catalitice. Valorile acestor parametri pentru unele procese industriale sunt prezentate de Mihail şi Munteanu [11]. Pe baza acestor date s-a constituit tabelul 3 în care sunt specificate limitele domeniului de variaţie al acestor valori.

Valorile specifice ale parametrilor de transport pot fi calculate pe baza datelor oferite de Young şi Finlayson [4] şi Mihail şi Teodorescu [1]. Limitele între care pot varia aceşti parametri sunt specificate de Votruba s.a. [12]. O sinteză a acestor rezultate este prezentată în tabelul 4.

În funcţie de ordinul de mărime al parametrilor de transport se pot distinge trei situaţii cu semnificaţie fizică diferită:

1) rezistenţa la fenomenele de transfer este relativ puţin importantă pentru valori de ordinul zecilor cel puţin:

2) valori de ordinul unităţilor indică o rezistenţă moderată la transferul de masă şi/sau energie;

3) valorile subunitare corespund unor rezistenţe mari la transfer.

Dispunerea catalizatorului poate conduce la trei cazuri distincte de funcţionare a reactorului. Unul din ele corespunde figurii 1, când întreaga suprafaţă externă este supusă schimbului interfazic. Catalizatorul poate fi însă şi izolat la partea inferioară şi/sau pe circumferinţa externă.

Cazurile selectate pentru analiza de multiplicitate sunt combinări între cele trei moduri de operare şi situaţiile numerotate 1), 2), 3). O atenţie specială se acordă influenţei parametrului care caracterizează anizotropia catalizatorului (ε), parametru neîntâlnit la celelalate tipuri de module de reactoare.

O primă selecţie în spaţiul parametric este prezentată în tabelul 5. Fiecare set de parametri din tabel este individualizat prin numărul afişat în prima coloană. Setul 1 reprezintă cazul reactorului izolat la exterior şi la marginea inferioară. Rezistenţele la transfer în faza gazoasă sunt considerate relativ mici. Setul 2 arată o creştere a rezistenţelor la transfer până la valori moderate, reactorul fiind izolat în acest caz doar la z=0.0. Gradienţi interfazici mari şi disponibilizarea pentru transfer a întregii suprafeţe catalitice sunt caracteristicile setului 3. Parametrii, care nu sunt nominalizaţi în tabelul 5 (ϕ, ε_X, ε_h, γ), sunt consideraţi pentru toate cazurile prezentate în tabelul 5 egali cu ϕ = 0.05; 0.1; 0.5, $\varepsilon_X = \varepsilon_h$ 1.0; 0,01; 0.0001, respectiv γ = 10.0; 16.0.

Tabelul 3

DOMENIUL DE VARIAŢIE A PARAMETRILOR DE REACŢIE

Parametru	Limita inferioară	Limita superioară
B	0,002	10,0
γ	6,50	30,0
φ	0,050	2,0

Tabelul 4

DOMENIUL DE VARIATIE A PARAMETRILOR DE TRANSPORT

Parametru	Limita inferioară	Limita superioară
A	0,00	$\sim 10^2$
Bi	0,00	$\sim 10^2$
Bi'	0,00	$\sim 10^2$
α	0,05	20,0

Tabelul 5

VALORILE PARAMETRILOR FOLOSIȚI PENTRU ANALIZA COMPORTAMENTULUI BIFURCAȚIONAL

Nr.	A_x	A_θ	α_x	α_θ	α'_x	α'_θ	B	Bi_m	Bi'_m	Bi_t	Bi'_t
I	0,0	0,0	70,0	50,0	-	-	3,0	20,0	0,0	18,0	0,0
II	0,0	0,0	5,0	5,0	4,80	4,80	1,0	2,0	2,0	1,80	1,80
III	1,1	1,1	0,10	0,10	0,121	0,121	2,0	1,40	1,42	1,40	1,42

Mărimile utilizate frecvent pentru a cuantifica performanțele numerice ale unui algoritm sunt [6]:

- factorul de reducere medie a erorii ρ definit de relația

$$\rho = \left(\frac{\| r^{j+j} \|}{\| r^j \|} \right)^{1/j}$$

unde r^j este reziduul după i iterații iar $\| \ \|$ este norma euclidiană discretă;

- numărul de operații elementare +, -, *, / per punct de rețea și pas de iterație W;
- eficiența τ, definită de relația

$$\tau = \frac{W}{|\ln \rho|}$$

Numărul de iterații (cicluri) MG pe rețeaua cea mai fină, utilizat și considerat suficient pentru un calcul corect al factorului de reducere mediu este 10. În toate cazurile aproximația inițială folosită pentru conversie și temperatura din ambele faze este vectorul cu toate componentele zero.

Datorită naturii matematice diferite a ecuațiilor fazei solide și fluide este de așteptat ca, comportamentul variabilelor celor două faze să fie diferit, în timpul rezolvării cu algoritmul MG, la netezire și corecția de grilă rară. Variantele de algoritm MG încercate sunt:

1) relaxare și corecție de grilă rară aplicate necunoscutelor ambelor faze;
2) modificarea variabilelor fazei fluide numai prin relaxare;
3) modificarea variabilelor fazei fluide numai prin corecția de grilă rară.

Valorile obținute pentru ρ, W și τ sunt:

pentru algoritmul 1)

$\rho \in [0.212, 0.486]$; $W = 88$; $\tau \in [56.7, 122]$

pentru algoritmul 2)

$\rho \in [0.102, 0.216]$; $W = 86$; $\tau \in [37.56]$

pentru algoritmul 3)

$\rho \in [0.402, 0.673[$; $W = 86$; $\tau \in [94,217]$

Înainte de a compara diferitele variante de algoritm trebuie menționat faptul că toți algoritmii testați au avut o comportare independentă în funcție de valorile parametrilor cu excepția lui ε. Valorile pentru ρ, W și τ diferă semnificativ în raport cu valorile lui ε. Acest aspect este previzibil datorită metodei de netezire folosită. Valorile maxime ale factorului de reducere mediu au fost obținute la $\varepsilon = 1.0$, iar minimele la $\varepsilon = 0.0001$. Valorile prezentate anterior indică varianta 2) de algoritm ca fiind cea performantă. De asemenea valorile factorului de reducere mediu și ale eficienței sunt relativ apropiate dar mai mari, comparativ cu cele întâlnite frecvent la aplicarea algoritmului MG în rezolvarea ecuațiilor nelineare de difuzie-reacție.

Notații

C - concentrație;
$De_{ff,r}$ - coeficient de difuzie efectivă radială;
$De_{ff,z}$ - coeficient de difuzie efectivă axială;
k_m - coeficient de transfer de masă raportat la faza fluidă;

k_t - coeficient de transfer termic raportat la faza fluidă;
L - lungimea reactorului;
v - viteza fluidului;
R_1 - raza interioară a RPP;
R_2 - raza exterioară a RPP;
R_G - constanta univesală a gazelor;
T - temperatura;

Litere greceşti:

ΔH_R - entalpia de reacţie;
$\lambda_{eff,r}$ - coeficient de conductivitate termică efectivă radial;ă;
$\lambda_{eff,z}$ - coeficient de conductivitate termică efectivă axială;
σ - suprafaţă de transfer specifică.

Bibliografie

1. MIHAIL. R şi TEODORESCU C.,Chem. Engng. J., **23**, 1982, p. 151
2. BRANDT, A., Math. Comput., **31**, 1977, p. 333
3. JUNCU, G. şi FLOAREA, P., Comput. & Chem. Engng., 1994, în curs de apariţie.
4. YOUNG, L.C. şi FINLAYSON, B.A., AIChE J., **22**, 1976, p. 331
5. YOUNG, L.C. şi FINLAYSON, B.A.,AIChE J.., **22**, 1976, p. 343
6. FINLAYSON, B.A., YOUNG, L.C., AIChE J., **23**, 1977, p. 576
7. HACKBUSCH, W., Multi-Grid Methods and Applications, Springer, Berlin, 1985
8. STUBEN, K. şi TROTTENBERG. U., Lecture Notes in Mathematics Springer,Berlin, 960, 1982, p. 1
9. JUNCU, G. şi POPA, C., Introducere în Metoda Multigrid, Ed. Tehnică Bucureşti, 1991
10. JUNCU, G., Comput. & Chem. Engng., **14**, 1990, p. 613
11. MIHAIL, R. şi MUNTEAN, O., Reactoare chimice, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1984
12. VOTRUBA, J., SINKULE, J., HLAVACEK, V. şi SKRIVANEK, J., Chem. Engng. Sci., **30**, 1975, p. 117
13. SMITH, T:G. şi CARBERRY, J.J., Chem. Engng. Sci., **30**, 1975, p. 221

Intrat în redacţie: 1 1 1995

S.C. BIOTEHNOS S.A. organizează a 3-a ediţie a Simpozionului Internaţional

"BIOTEHNOLOGIILE AZI ŞI MÂINE"

Bucureşti, 19 - 20 octombrie 1995

Lucrările abordând subiecte de mare actualitate în lumea ştiinţifică românească şi internaţională se vor desfăsura pe trei secţiuni:

A. Fundamentele biotehnologiilor
B. Aplicaţii ale biotehnologiilor
C. Infra şi suprastructura biotehnologiilor

Vor fi organizate mese rotunde

Termen de confirmare a participării: 15 aprilie 1995
Termen de depunere a rezumatelor: 30 aprilie 1995
Informaţii la telefon: 210 20 15, fax: 210 97 05, dna. *Gestiana Munteanu* şi dna. *Ioana Spirescu*

CRISTIAN TSAKIRIS
GRIGORE POP
DOINA IVĂNESCU
CRISTIAN FLOREA
OVIDIU MUNTEAN
GRIGORE BOZGA

Studii cinetice ale conversiei etanolului la hidrocarburi din clasa benzinelor pe catalizatori de tip ZSM-5

C.Z.: 547. 361 : 541. 128

The ethanol conversion to hydrocarbons process, on zeolite catalyst of H-ZSM-5 type is investigated at laboratory scale. The proposed reduced kinetic model takes into account the reaction path steps which are able to predict selectivities for the species present in significant amounts. Experiments are carried out on a fixed catalyst bed reactor. An ideal plug flow circulation fluid model is assumed. The kinetic constants are estimated. Process performances in obtaining inferior gasoline are investigated too.

Prin prelucrarea sorgului se obține un substrat care conține zaharuri, bun pentru obținerea etanolului de fermentație. Etanolul rezultat poate fi convertit pe catalizatori zeolitici la benzină inferioară, care să satisfacă cerințele mașinilor agricole. Ambele procedee au avantajul folosirii de materie primă rezultată ca deșeu din proces alimentar la scară industrială, contribuind la protecția mediului. De asemenea atât materia primă, cât și produșii de reacție, practic, nu necesită cheltuieli de transport, ei fiind alimentați, respectiv utilizați la fața locului.

Lucrarea de față se referă la procesul de conversie a etanolului la hidrocarburi, în special benzine, pe catalizatori zeolitici. Datele obținute în laborator pe un anumit catalizator de tip H-ZSM-5, la diverse temperaturi și viteze spațiale, sunt prelucrate în scopul elaborării unui model cinetic cuprinzând grupe de substanțe, și mai departe pentru evaluarea performanțelor procesului în ceea ce privește conversia la benzine.

Partea experimentală

În figura 1 este prezentată instalația experimentală, cu reactor dinamic integral în strat fix de catalizator, utilizată la testarea catalizatorului H-ZSM-5 pentru stabilirea performanțelor catalitice.

Prin încercări preliminare s-a stabilit cantitatea de catalizator, așezarea sa în reactor, diluția catalizatorului cu material inert (bile cu sticlă) astfel încât creșterea temperaturii în strat, ca urmare a efectului termic al reacției să fie limitată la o valoare acceptabilă. În final s-a stabilit volumul de 15 cm^3 catalizator pentru efectuarea reacției, diluat cu 15 cm^3 material inert. Înălțimea totală a stratului catalitic a fost de 95 mm.

Durata unei experiențe a fost de o oră, după această perioadă catalizatorul a fost regenerat cu aer.

Produsele de reacție, atât faza necondensată, cât și cea lichidă (organică și apoasă), s-au analizat prin metode gaz-cromatografice.

În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele experimentale obținute la testarea catalizatorului H-ZSM-5 (raport SiO_2/Al_2O_3 = 150), experiențele efectuându-se la temperaturi cuprinse între 340°-450°C și viteze spațiale 1-2 h^{-1} folosindu-se alcoolul etilic p.a. ca materie primă.

Aceste date experimentale au stat la baza studiului cinetic prezentat în continuare.

Ing.CRISTIAN TSAKIRIS, dr.ing. GRIGORE POP, ing.DOINA IVĂNESCU și ing. CRISTAN FLOREA, S.C.Zecasin S.A. București .Prof.dr.ing.OVIDIU MUNTEAN, conf. dr. ing. GRIGORE BOZGA, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială

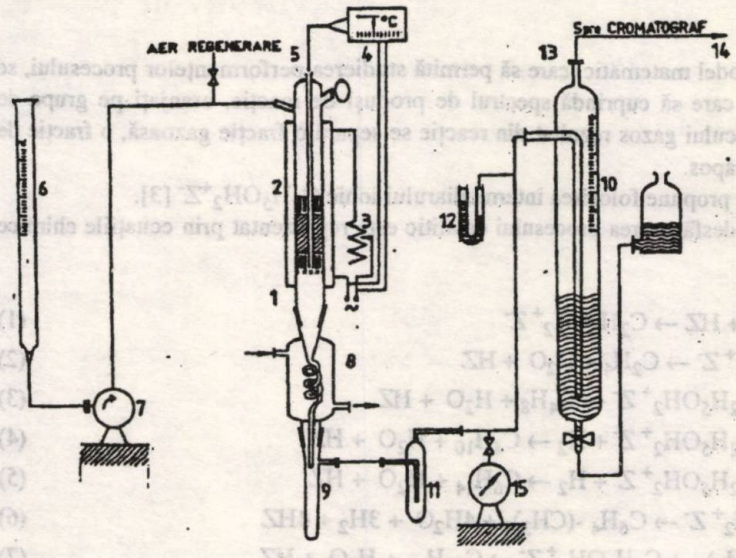


Fig.1. Schema instalației de laborator pentru testarea catalizatorului zeolitic: *1* - reactor dinamic integral cu strat fix de catalizator; *2*-cuptor electric; *3*-autotransformator; *4*-milivolmetru regulator de temperatură; *5*-termocuplu Cr-Al; *6*-rezervor pentru materia primă; *7*-pompă dozatoare; *8*-refrigerent; *9*-colector pentru fază lichidă; *10*-gazometru; *11*-vas spălător al gazelor de reacție; *12*-manometru cu mercur; *13*-robinet cu trei căi; *14*-cromatograf de gaze; *15*-contor de gaze

Tabelul 1

REZULTATE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA TESTAREA CATALIZATORULUI H-ZSM-5.
MATERIE PRIMĂ : ALCOOL ETILIC p.a.

Temperatură, ^0C	375	375	340	400	450	390	390	390
Viteză spațială, h^{-1}	1,02	1,03	0,95	1,84	1,35	1,31	1,77	1,57
Reparație produse, % gr.								
Hidrogen	0,0019	0,0025	0,00	0,00	0,126	0,0033	0,0027	0,0029
Metan	0,00	0,0016	0,00	0,00	0,006	0,00	0,00	0,00
Etan	0,226	0,293	0,140	0,246	0,447	0,270	0,166	0,177
Etenă	5,838	5,515	12,499	9,771	4,075	5,280	11,967	5,379
Propan	3,287	3,052	1,201	3,146	6,027	2,786	2,626	2,736
Propenă	1,629	1,232	0,909	2,873	3,876	2,195	2,000	2,053
izo-Butan	9,321	8,509	4,753	7,809	8,857	7,377	5,935	6,182
n-Butan	1,660	1,270	9,982	1,655	2,455	1,262	0,948	1,219
1+izo-Butenă	1,509	0,843	1,202	1,920	1,628	1,309	1,709	1,318
2-Butene	1,002	0,809	0,652	1,486	1,682	1,059	1,263	0,942
izo-Pentan	1,548	1,561	1,286	1,651	0,869	1,574	1,524	1,313
n-Pentan	0,296	0,203	8,261	0,331	0,399	0,237	0,265	0,235
Σ Pentene	0,974	0,729	0,943	1,307	1,538	0,852	1,204	0,88
Parafine C_6-C_7	21,213	8,579	15,261	10,261	7,342	13,535	10,213	19,30
Benzen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Toluen	1,528	1,741	1,131	2,615	3,830	1,783	1,993	2,469
Etil-benzen	0,442	0,990	0,525	0,507	1,226	1,213	0,735	0,760
p-Xilen	1,501	2,906	1,313	2,856	2,804	4,159	2,897	2,527
m-Xilen	1,309	2,525	1,005	2,663	3,128	3,922	2,402	2,068
o-Xilen	0,449	1,139	0,405	1,103	1,489	1,633	0,979	0,976
Etil-tolueni	3,808	6,775	4,075	4,898	4,553	5,196	6,563	5,614
Pseudo-cumen	0,961	1,857	0,983	1,097	1,364	1,202	1,414	1,188
Hemimetilen	1,305	3,131	1,514	1,371	1,295	1,647	2,102	1,890
Dureni	2,361	0,252	0,176	0,002	0,142	0,151	0,181	0,120
Aromate C_{10+}	1,214	2,876	1,709	1,258	1,723	1,443	1,830	1,67
Apă	36,841	39,712	38,382	38,974	39,011	39,812	39,024	38,889
Etanol	0,002	0,0031	0,0038	0,0035	0,0043	0,0072	0,0063	0,0062
Dietil eter	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Modul cinetic

În scopul elaborării unui model matematic, care să permită studierea performanțelor procesului, se propune un mecanism de reacție, care să cuprindă spectrul de produși de reacție, aranjați pe grupe de substanțe [1]. După răcirea amestecului gazos rezultat din reacție se separă o fracție gazoasă, o fracție de lichid organic și o fracție de lichid apos.

În mecanismul de reacție se propune folosirea intermediarului ionic $C_2H_5OH_2^+Z^-$ [3].

Mecanismul propus pentru desfășurarea procesului catalitic este reprezentat prin ecuațiile chimice (1) ÷ (6) [1]:

$$C_2H_5OH + HZ \rightarrow C_2H_5OH_2^+ Z^- \quad (1)$$

$$C_2H_5OH_2^+ Z^- \rightarrow C_2H_4 + H_2O + HZ \quad (2)$$

$$C_2H_4 + C_2H_5OH_2^+ Z^- \rightarrow C_4H_8 + H_2O + HZ \quad (3)$$

$$C_2H_4 + C_2H_5OH_2^+ Z^- + H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2O + HZ \quad (4)$$

$$C_4H_8 + C_2H_5OH_2^+ Z^- + H_2 \rightarrow C_6H_{14} + H_2O + HZ \quad (5)$$

$$4C_2H_5OH_2^+ Z^- \rightarrow C_6H_4\text{-}(CH_3)_2 + 4H_2O + 3H_2 + 4HZ \quad (6)$$

$$C_6H_4\text{-}(CH_3)_2 + C_2H_5OH_2^+ Z^- \rightarrow C_{10}H_{14} + H_2O + HZ \quad (7)$$

$$C_2H_5OH_2^+ Z^- \rightarrow 2C\downarrow + 2H_2 + H_2O + HZ \quad (8)$$

HZ reprezintă centru activ al catalizatorului, cu caracter acid.

Gruparea substanțelor:

C_2H_4, C_4H_8, C_4H_{10}, H_2 : fracție gazoasă formată din olefine, parafine, și hidrogen.

C_6H_{14}, C_6H_4-$(CH_3)_2$, $C_{10}H_{14}$: fracție lichidă organică formată din parafine C_5^+, fracție BTX, și aromate C_{10}^+.

C_2H_5OH, H_2O: fracție de lichid apos, cuprinzând etanol și dietileteri nereacționați, dizolvați în apă.

Viteza fiecărei reacții este exprimată ca produs de concentrații:

$$v_{Ri} = k_i \prod_j c_j^{\nu_j} \quad ; \quad \nu_j = 0 \text{ sau } 1 \quad (1)$$

Concentrația intermediarului se consideră alături de concentrațiile celorlalți reactanți, conversia etanolului către produșii finali în lanțul de reacții neavând loc decât în prezența intermediarului.

Modelul matematic al reactorului este scris presupunând curgere cu deplasare ideală, eroarea datelor experimentale de ordinul a 5% nejustificând un model mai complex. În consecință ecuațiile modelului sunt de forma:

$$\frac{dg_j}{dt} = \frac{\nu_{Rj}}{\rho} \qquad j = 1, \ldots, 10 \quad (1)$$

(se include intermediarul ionic)

$$g_j(t=0) = g_{j,0}$$

$$g_{j,0} = 0 \qquad j = 2, \ldots, 10 \text{ și } g_{1,0} = 1/M_{C_2H_5OH}$$

(alimentare cu etanol pur)

Determinarea constantelor cinetice se face mai întâi pentru fiecare experiență în parte, minimizând eroarea pătratică medie:

$$S = \sqrt{\frac{1}{8} \sum_{j=1}^{8} (f_j M_j)^2} \quad (2)$$

unde f_j reprezintă diferența dintre valoarea experimentală și cea teoretică, pentru fiecare specie j:

$$f_j = g_{j,f} - g_{j,0} - \int_0^{t_f} \frac{\nu_{Rj}}{\rho} dt = 0 \qquad j = 1, ..., 8 \tag{3}$$

în care:

$$g_{j,f} = g g_{j,f} / M_j \tag{4}$$

Ecuația (3) rezultă din ecuația (1) scrisă sub formă integrală.

Practic se rezolvă un sistem de 8 ecuații cu 8 necunoscute prin algoritmul numeric de optimizare Powell, folosit la minimizarea lui S, în relația (2). Algoritmul presupune minimizarea funcției S în raport cu parametrii necunoscuți $k_1, k_2, \ldots, k_8$.

Pentru respectarea restricțiilor:

$$\begin{cases} g_j \geq 0 & j = 1, ..., c \\ k_i \geq 0 & i = 1, ..., r \end{cases} \tag{5}$$

suma S se penalizează în caz de violare a acestora sub forma:

$$\begin{cases} S = S + 10^4 g_j^2 \\ S = S + 10^4 k_i^2 \end{cases} \tag{6}$$

Din cei 10 componenți prezenți în mecanismul de reacții, nu s-au considerat în relația (3) hidrogenul, care datorită concentrațiilor mici se determină imprecis cromatografic, și intermediarul ionic.

Nu s-au corelat constantele cinetice cu dezactivarea reversibilă datorită depunerilor de cocs, carbonul rezultând cu 0.015% din masa amestecului de reacție, și influența acestuia situându-se sub eroarea în determinarea compoziției cromatografice.

Rezultate și discuții

Folosind modelul cinetic propus, care ia în considerare principalele etape de reacție capabile să prezică selectivitățile pentru speciile prezente în cantități semnificative, se obțin valorile constantelor cinetice prezentate în tabelul 2.

În figura 2 sunt trasate curbele cinetice rezultate prin integrarea sistemului, pentru principalii compuși, la 400°C. După consumarea materiei prime și implicit a intermediarului ionic, nu mai au loc transformări chimice. Viteza spațială poate fi aproximată din grafic utilizând relația:

$$VS = (3600 * \rho_{gaz}/\rho_{lichid})/t = 2{,}6/t \tag{7}$$

constanta fiind determinată la temperatura de 400°C.

În figura 3 este trasată dependența căldurii de reacție raportată la volumul de catalizator în funcție de timpul de staționare, la 400°C.

Întrucât produșii de reacție care interesează, aceia care formează fracția de lichid organic, sunt produși de capăt în lanțul de reacții, temperaturile mari și vitezele spațiale cât mai mici favorizează procesul în sensul dorit. Temperatura de reacție a fost limitată superior la 550°C. Calculul de optimizare prin metoda lui Powell confirmă presupunerile făcute, și printr-un calcul la limită, pentru temperatura maximă admisă și viteză spațială nulă, se obțin 54% BTX, 39.1% apă, 3.8% etenă, 3.1% hidrogen, pentru alimentare cu etanol pur.

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR CINETICE ARHENIUS

Număr reacție	k_0, s^{-1}	E, kcal/kmol
1	10,0	3690
2	2,672	4627
3	$3{,}256 \times 10^5$	16154
4	$1{,}071 \times 10^6$	12441
5	1150,0	0
6	2654,0	13771
7	281,8	10006
8	$1{,}183 \times 10^{-3}$	0

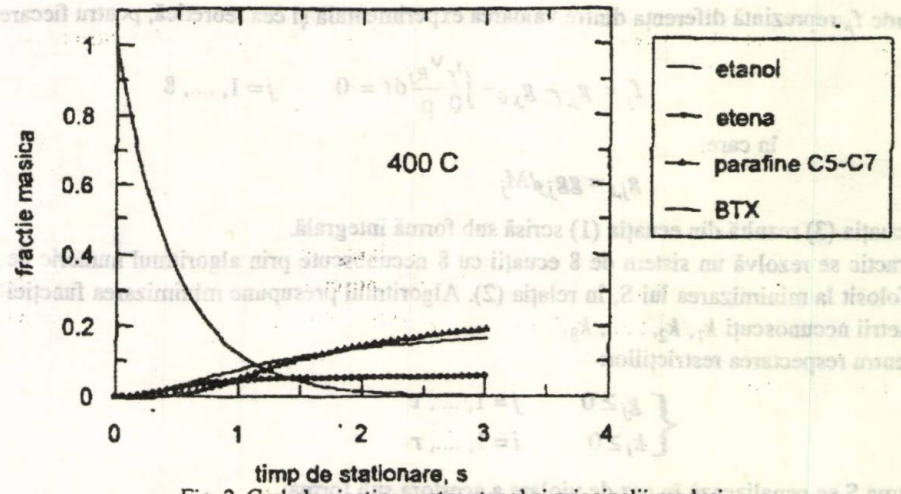


Fig. 2. Curbele cinetice pentru etanol și principalii produși

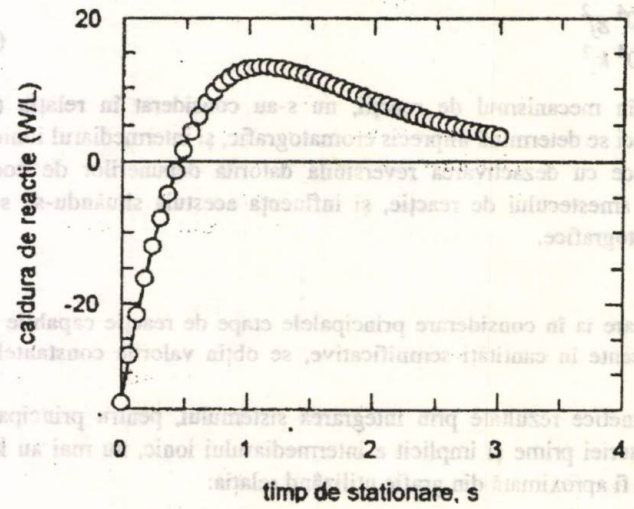


Fig.3. Curba căldurii de reacție raportată la volumul de catalizator

Concluzii

S-au efectuat studii cinetice la scară de laborator asupra procesului de conversie a etanolului la hidrocarburi în scopul estimării performanțelor acestuia pentru obținere de benzină inferioară. Calculele indică posibilitatea obținerii unui procent masic important în benzine cu eforturi minime de separare a produșilor. Modelul cinetic permite investigații ulterioare la scară pilot și se pretează a fi folosit la conducere de proces.

Notații

c -numărul de componenți, c =10;
c_j -concentrație molară compus j, (kmoli j)/m^3;
f_j - membrul stâng al ecuației (3);
g_j - concentrație molară a componentului j, (kmoli j)/kg;
$g_{j,f}$ - fracție molară rezultată experimental la ieșire din reactor;
$gg_{j,f}$ - fracție masică măsurată experimental la ieșirea din reactor;
k_i - constantă de viteză;
M_j - masa moleculară a compusului j;
r - numărul de reacții, r=8;
v_{Rj} - viteza de formare a componentului j;
VS - viteza spațială;
t - timpul de staționare în reactor;
ρ - densitatea amestecului gazos de reacție.

Bibliografie

1. SAWANE BUN, SATORU NISHIYAMA, SHIGERU TSURUYA și MITSUO MASAI, "Ethanol conversion over ion-exchanged ZSM-5 zeolites", Applied Catalysis, **59**, nr.1,1990, p.13
2. MIHAIL,R. și MUNTEAN,O., "Reactoare chimice", Ed.Didactică și Pedagogică, 1983
3. HULEA, V., "Procedee de alchilare și transalchilare a hidrocarburilor aromatice", Institutul Politehnic Iași, Teză de doctorat, 1992

Intrat în redacție : 10 X 1994

NICOLAE VASZILCSIN
IOAN RĂDOI
IOAN ŢĂRANU
GHEORGHE FĂGĂDAR

Reactor electrochimic "sandwich" necompartimentat pentru sinteza compuşilor organici

C.Z.: 66. 023 : 541. 13

The paper reviews, based on the specialized literature, the conditions under which the electrochemical reactors without divisions can be used in organic synthesis. Based on the typical polarization curves study, the possibility to use this electrochemical reactor type also in cases when the required conditions are not usually fulfilled, is rendered evident.

A constructive variant of the sandwich - type electrochemical reactor, without divisions, tested in the benzene electrochemical oxidation to quinone is also presented.

Practica proceselor electrochimice a evidenţiat avantajele reactoarelor electrochimice necompartimentate faţă de cele cu spaţiile electrodice separate prin membrane sau diafragme. Cele mai importante avantaje se referă la : simplitate constructivă, asigurarea unui regim hidrodinamic optim de curgere a soluţiei de electrolit, tensiune de lucru mai mică, eliminarea pericolului colmatării membranelor sau diafragmelor cu produşi de reacţie, reducerea costurilor de investiţie pentru instalaţiile electrochimice, cheltuieli de întreţinere reduse.

Complexitatea proceselor de electrod în chimia organică limitează folosirea reactoarelor electrochimice necompartimentate doar la anumite situaţii particulare. Dacă nu se iau măsuri speciale, principalele condiţii, care trebuiesc îndeplinite pentru ca reactoarele electrochimice necompartimentate să poată fi folosite în sinteza organică, sunt următoarele:

- produşii utili, care se obţin pe electrodul de lucru, să fie inactivi din punct de vedere electrochimic pe contraelectrod;
- produşii, care rezultă pe contraelectrod, să fie inactivi pe electrodul de lucru;
- substratul organic (reactantul) să fie inactiv pe electrodul de lucru;
- separarea produşilor de reacţie să poată fi efectuată printr-o metodă convenabilă.

Cele mai cunoscute procese electroorganice, care îndeplinesc condiţiile impuse pentru folosirea reactoarelor electrochimice necompartimentate, sunt : sinteza acidului sebacic prin oxidarea monometiladipatului [1, 2]; sinteza etilenglicolului prin electrohidrodimerizarea catodică a formaldehidei [3]; fluorurarea compuşilor organici [4]; oxidarea alcoolilor alifatici [5,6].

Evitarea reacţiilor electrochimice, pe care le suferă produsul util pe contraelectrod, se poate face uneori şi prin metode relativ simple cum ar fi alegerea potrivită a materialului contraelectrodului, astfel încât, în soluţii apoase, de exemplu, să se descarce hidrogen sau oxigen. Semnificativă în acest sens este oxidarea electrochimică a 4-*t*-butiltoluenului la 4-*t*-butilbenzaldehidă şi acid 4-*t*-butilbenzoic [7].

Utilizarea reactoarelor necompartimentate în sinteza electrochimică mediată este condiţionată în plus, atunci când este cazul, şi de împiedicarea accesului pe contraelectrod a intermediarului generat electrochimic. O asemenea situaţie este întâlnită la metoxilarea anodică a furanului la 2,5-dimetoxi-2,5-dihidrofuran [8] şi la obţinerea acidului lactobionic prin oxidarea α-lactozei [9].

Ing.NICOLAE VASZILCSIN, prof.dr.ing. IOAN RĂDOI, ing. IOAN ŢĂRANU şi ing. GHEORGHE FĂGĂDAR. Universitatea Tehnică Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială

În sinteza mediată a compușilor organici reactoarele electrochimice necompartimentate pot fi utilizate chiar dacă substratul organic sau produșii de reacție sunt electroactivi pe contraelectrod, prin transferarea etapei chimice a procesului global în afara reactorului electrochimic. Este cazul oxidării anodice a etilbenzenului la acetofenonă cu ioni Mn^{3+} generați anodic [10].

Dar cel mai simplu caz în care pot fi utilizate reactoare electrochimice necompartimentate este acela în care produșii de reacție se separă din soluție sub formă de precipitat, substanță inactivă pe electrod sau se degajă din soluția de electrolit în stare gazoasă. Dacă obținerea pe cale electrochimică a unor produși în stare gazoasă este mai rar întâlnită în electrochimia organică în schimb separarea produsului prin precipitare este practicată mai des. În acest mod se obține gluconatul de calciu prin oxidarea glucozei într-un reactor electrochimic necompartimentat cu brom generat anodic [11].

Considerații teoretice

Avantajele reactoarelor electrochimice necompartimentate au stimulat cercetările pentru extinderea domeniului de utilizare a acestora chiar și în cazurile în care nu sunt îndeplinite condițiile cerute în mod obișnuit. S-a explorat astfel influența potențialului de electrod asupra selectivității proceselor electrochimice, urmărindu-se ca prin polarizarea electrodului de lucru și a contraelectrodului să se stimuleze pe primul reacția de obținere a produsului util, iar pe al doilea - o altă reacție decât cea de degradare a produsului util.

În lucrări anterioare [12, 13] s-a arătat că una din posibilitățile de polarizare diferită a electrozilor constă în adoptarea unei soluții constructive a electrolizorului necompartimentat în care raportul dintre suprafețele lor să fie diferit de 1.

Pentru a determina calitativ sensul în care trebuie deplasat acest raport dintre suprafața anodului (S_a) și suprafața catodului (S_c), în vederea obținerii polimerizării dorite, considerăm un proces, de exemplu anodic, în care se obține produsul util P, la un potențial mai puțin pozitiv decât degajarea oxigenului:

$$R \rightarrow P + e \qquad (1)$$

Dacă se admite că reacția de electrod este reversibilă și nu este împiedicat accesul produsului P pe contraelectrod, atunci într-un reactor electrochimic necompartimentat obișnuit, pe catod ar avea loc reacția inversă:

$$P + e \rightarrow R \qquad (2)$$

astfel încât randamentul de curent pentru obținerea produsului util poate fi nesemnificativ.

Pe curba de polarizare (fig. 1), care corespunde întregului domeniu de potențial accesibil în soluție apoasă, se pot identifica: curentul limită ($i_{l\,a}$) pentru procesul anodic util (*1*), curentul limită ($i_{l\,c}$) pentru procesul catodic (*2*), precum și ramurile care corespund degajării oxigenului (*a*) și a hidrogenului (*b*).

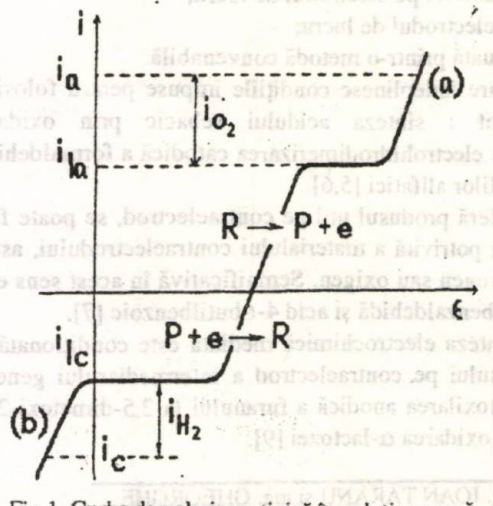


Fig.1. Curba de polarizare tipică în soluție apoasă

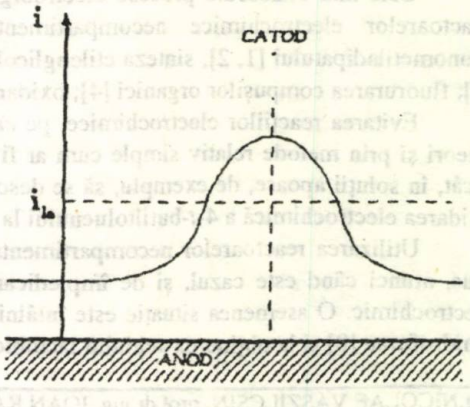


Fig.2. Distribuția densității de curent pe suprafața anodului pentru configurația cu un singur catod

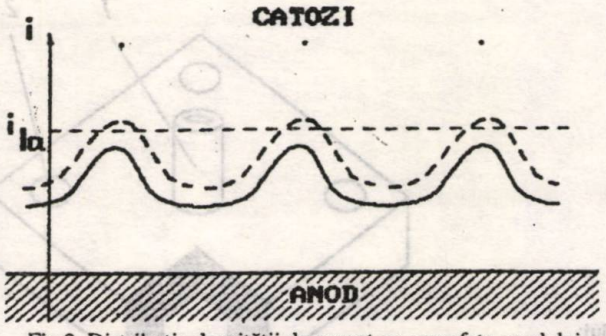


Fig.3. Distribuția densității de curent pe suprafața anodului pentru configurația cu mai mulți catozi

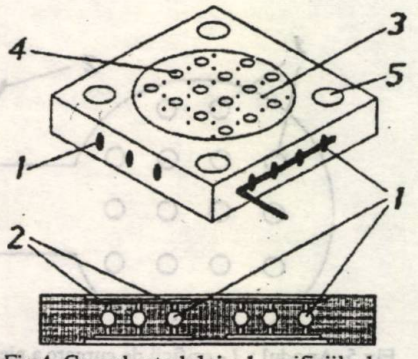


Fig.4. Corpul catodului : *1* - orificiile de turnare a plumbului; *2* - orificiile pentru realizarea catozilor; *3* - catozi; *4* - orificii de curgere a electrolitului; *5* - orificii de strângere

Dacă procesul de electroliză se conduce la o densitate a curentului anodic i_a, pe baza curbei de polarizare se poate deduce expresia randamentului de curent pentru produsul *P*:

$$\eta_p = 1 - \frac{i_{O_2}}{i_a} - \frac{i_{l_c}}{i_c} \qquad (3)$$

în care i_O este densitatea de curent care corespunde degajării oxigenului.

Primul raport reprezintă contribuția degajării oxigenului la scăderea randamentului de curent, iar al doilea contribuția procesului de reducere catodică a produsului *P*.

Pentru ca randamentul de curent (*P*) să fie cât mai mare, polarizarea electrozilor trebuie făcută astfel încât aceste rapoarte să tindă la zero. Înseamnă că polarizarea anodului trebuie să fie redusă, astfel încât i_a să nu depășească i_{l_a}. În aceste condiții termenul i_O / i_a devine nul. În același timp la catod polarizarea trebuie să fie avansată, pentru ca i_c să fie mult mai mare decât i_{l_c}. Ponderea procesului de degajare a hidrogenului devine astfel mult mai mare decât cea a procesului de reducere a produsului util *P*.

Realizarea practică a polarizării diferențiate constă în adoptarea unei soluții constructive în care raportul S_a/S_c să tindă spre infinit.

Cea mai simplă configurație a electrozilor pentru asigurarea unui raport S_a/S_c care să tindă la ∞, este anodul plan infinit și catodul punctiform situat la o distanță oarecare de planul anodului. Pentru această configurație însă distribuția primară a densității de curent pe suprafața anodului este neuniformă, în zona din vecinătatea catodului, putând chiar depăși curentul limită anodic (fig.2) [14].

Ca urmare, în cazul acesta o parte din cantitatea de electricitate va fi folosită pentru degajarea oxigenului, ceea ce duce la scăderea randamentului de curent.

Dacă se folosesc mai mulți catozi punctiformi, repartizați uniform față de anod (fig. 3), atunci se poate observa că, deși distribuția densității de curent pe anod rămâne neuniformă, ea nu depășește pe nici o porțiune curentul limită anodic i_{l_a}, sau chiar dacă aceasta se întâmplă, cel puțin teoretic lucrurile se pot aranja astfel ca depășirea să reprezinte foarte puțin (linia punctată). În această situație randamentul de curent nu va fi afectat de distribuția curentului.

O altă configurație a electrozilor, care trebuie luată în considerare pentru realizarea raportului $S_a/S_c \to \infty$, este anodul cilindric și catodul filiform plasat în centrul cilindrului. Acesta este cazul limită al electrozilor cilindrici concentrici, care au avantajul unei distribuții uniforme a densității de curent [15]. O variantă a acestei soluții constructive a fost folosită la oxidarea anodică a benzenului emulsionat în acid sulfuric diluat [16].

Întrucât prin simpla recirculare a soluției de electrolit în interiorul anodului cilindric nu se poate realiza un regim hidrodinamic suficient de turbulent pentru menținerea benzenului în emulsie, a fost construit un reactor electrochimic cu anodul plan și catozi practic punctiformi [17]. Realizarea unor electrozi punctiformi implică dificultăți deosebite, având în vedere faptul că densitățile de curent sunt relativ mari. Pentru a evita supraîncălzirea conductorilor metalici la trecerea unor curenți mari prin secțiuni mici, corpul catodului a fost construit dintr-un suport izolator, de exemplu sticlostratitex (fig. 4), în care sunt practicate canale longitudinale cu diametrul relativ mare și în care se toarnă plumb sau un aliaj potrivit de plumb. Aceste canale longitudinale, de turnare a metalului (*1*) sunt prevăzute cu orificii cu diametre mici (*2*), prin care plumbul ajunge pe suprafața suportului izolator. Se formează astfel suprafețele active ale catozilor (*3*), care sunt de dimensiuni reduse și uniform distribuite pe suprafața suportului izolator.

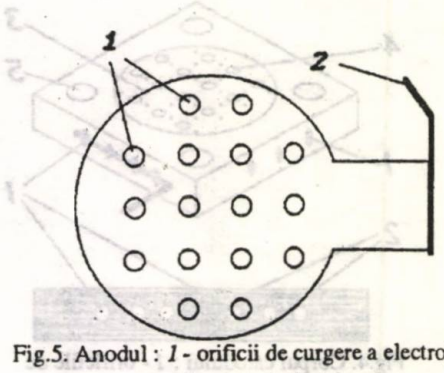


Fig.5. Anodul : *1* - orificii de curgere a electrolitului; *2* - contact electric

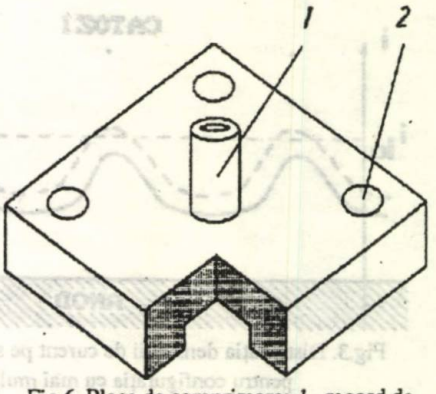


Fig.6. Placa de comprimare: *1* - racord de intrare/ieşire; *2* - orificii de strângere

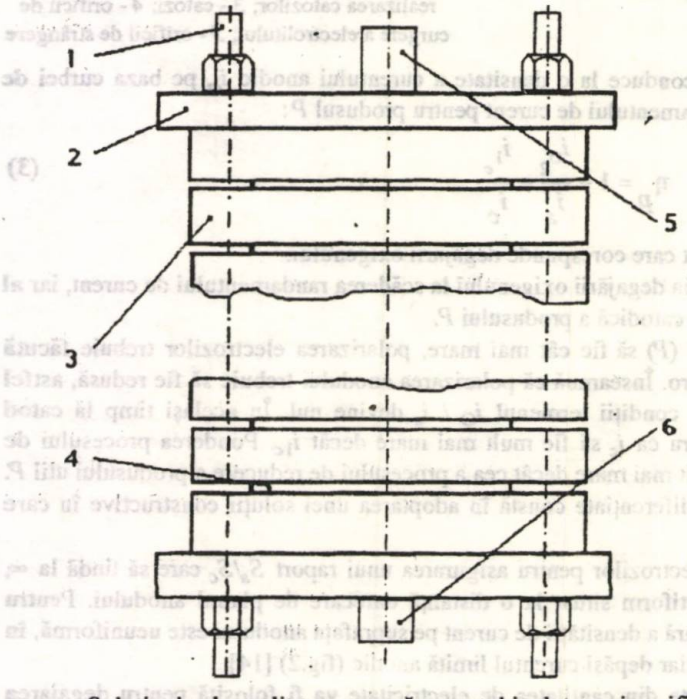


Fig.7. Celula "sandwich": *1* - prezon de strângere, *2* - tijă de strângere, *3* - corpul catodului, *4* - anod, *5* - racord de ieşire, *6* - racord de intrare

Soluţia de electrolit traversează suportul izolator prin orificiile 4.

Anodul (fig.5) este confecţionat dintr-o placă de plumb sau aliaj cu plumb, prevăzută cu orificii de curgere a electrolitului (*1*) şi cu un dispozitiv (*2*) pentru contactul electric. Orificiile de curgere din anod nu se suprapun peste cele din catod.

Pentru mărirea productivităţii, catozii (fig.4) şi anozii (fig.5) se montează într-o celulă "sandwich", cu ajutorul plăcilor de comprimare (fig.6) şi a unor tije filetate. Circulaţia electrolitului prin reactorul electrochimic astfel realizat (fig.7) se face de jos în sus prin racorduri de intrare şi ieşire montate pe plăcile de comprimare.

Întrucât plumbul şi aliajele sale, folosite la confecţionarea anozilor, sunt suficient de plastice, nu este necesară utilizarea garniturilor de etanşare.

Rezultate experimentale

Celula "sandwich" a fost testată la oxidarea anodică a benzenului la *p*-benzochinonă, într-o instalaţie care cuprinde circuitul de recirculare a emulsiei benzen - soluţie de acid sulfuric diluat (fig.8).

Emulsia de benzen - soluţie de acid sulfuric diluat este recirculată cu pompa centrifugă *1*, continuu prin reactorul electrochimic *2*, în care la anod are loc oxidarea benzenului. Chinona formată la anod se repartizează în faza organică. Hidrogenul format la catod este eliminat în vasul degazor *3*, în care, pentru evitarea formării amestecurilor explozive, se introduce azot. Pentru menţinerea temperaturii emulsiei la circa 30°C preluarea căldurii de reacţie şi a celei datorate efectului Joule se face cu apă în răcitorul *4*. În timpul electrolizei se urmăreşte concentraţia chinonei, probele prelevându-se din vasul tampon *5*, vas care

se foloseşte şi pentru dozarea materiilor prime: benzen şi soluţie de acid sulfuric.

O asemenea celulă de electroliză cu sarcina de 400 A a fost echipată cu 35 anozi (cu secţiune totală de 0.7 m^2) şi 34 catozi (cu suprafaţă totală de 0.007 m^2). Soluţia de electrolit a fost recirculată prin celula de electroliză cu un debit de 1.5 m^3/h.

În cursul determinărilor s-a urmărit dependenţa randamentului de curent pentru formarea *p*-benzochinonei în funcţie de raportul volumetric fază organică - fază apoasă (tabelul 1).

Concentraţia soluţiei de acid sulfuric utilizat a fost 10%. S-au efectuat determinări şi la concentraţii mai mari ale acidului sulfuric, fără să se obţină o îmbunătăţire a randamentului de curent. În tabelul 1 sunt redate rezultatele la o densitate de curent de 500 A/m^2.

Tabelul 1

REZULTATE OBŢINUTE LA OXIDAREA ANODICĂ A BENZENULUI

Nr. ctr.	Raport volum fază organică/fază acidă	Cantitate de electricitate • 10^{-6}, C	Conc. chinonă, g/l	Randament de curent, %
1	1 :20	0,28	18,9	32,6
2	1 :10	0,56	18,8	34,2
3	1 :4	2,10	20,8	25,5
4	1 :4	1,75	20,4	30,0
5	1 :4	1,40	18,7	34,4
6	1 :4	1,05	15,1	37,6
7	1 :4	0,70	10,7	39,3
8	1 :4	0,35	6,1	44,8
9	1 :2	4,20	20,7	25,3
10	1 :2	3,50	20,3	29,8
11	1 :2	2,80	18,9	34,7
12	1 :2	2,10	15,2	37,1
13	1 :2	1,40	10,9	40,9
14	1 :2	0,70	6,3	47,3
15	1 :1	6,30	21,2	26,2
16	1 :1	5,25	20,6	30,5
17	1 :1	4,20	19,1	35,4
18	1 :1	3,15	14,9	36,8
19	1 :1	2,10	10,5	39,4
20	1 :1	1,05	6,2	46,5

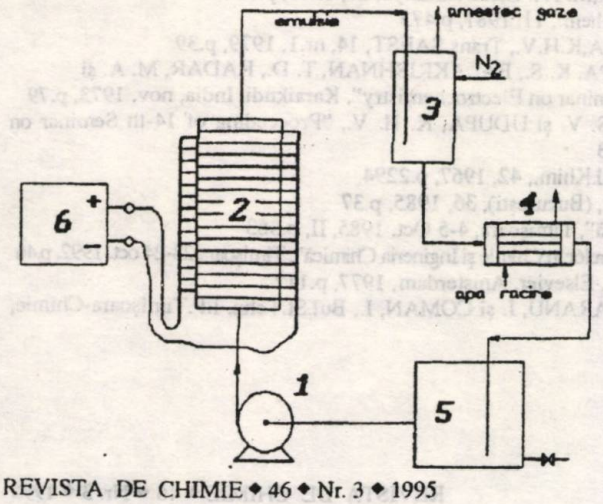


Fig.8. Circuitul de recirculare la oxidarea anodică a benzenului: *1* - pompă de recirculare, *2* - electrolizor, *3* - vas tampon, *4* - răcitor, *5* - vas de alimentare, *6* - redresor

S-a urmărit, de asemenea, și influența concentrației chinonei din faza organică asupra randamentului de curent, la diferite rapoarte fază organică - fază acidă (tabelul 1). Concentrația maximă a chinonei, până la care se poate conduce electroliza, este de circa 20 g/l. Peste această concentrație randamentele de curent scad datorită reacțiilor de degradare a chinonei până la dioxid de carbon.

Chiar dacă la concentrații mai mici ale chinonei în faza organică randamentele de curent sunt mai mari se recomandă obținerea unor soluții cât mai concentrate de chinonă pentru a permite separarea prin antrenare cu vapori de apă sau eventual reducere la hidrochinonă.

Față de alte tipuri de reactoare electrochimice necompartimentate, folosite la oxidarea anodică a benzenului, celula "sandwich" prezintă avantajul obținerii unor performanțe superioare, drept consecință a unei distribuții mai uniforme a densităților de curent la anod și a realizării unui regim termodinamic turbulent, care nu permite separarea fazelor. Turbulența este intensificată și datorită faptului că orificiile din corpul catodului și anodului sunt dispuse excentric.

Concluzii

În cazul în care, în condiții obișnuite, nu pot fi utilizate reactoarele electrochimice necompartimentate în sinteza compușilor organici, există posibilitatea stimulării selective a reacțiilor care au loc la electrozi, astfel încât pe electrodul de lucru ponderea cea mai mare să o dețină procesul în care se obține produsul util, iar pe contraelectrod - un alt proces decât cel de degradare a produsului util. Această posibilitate de utilizare a unui reactor electrochimic necompartimentat a rezultat din studiul curbelor de polarizare anodice și catodice.

Pentru ca randamentul de curent pentru produsul util să fie cât mai mare electrozii se polarizează astfel încât pe electrodul de lucru densitatea de curent să fie mai mică decât curentul limită pentru obținerea produsului util, iar pe contraelectrod densitatea de curent să fie mult mai mare decât curentul limită pentru degradarea acestuia.

Realizarea practică a polarizării diferențiate constă în adaptarea unei soluții constructive în care raportul dintre suprafața anodului și cea a catodului să tindă la infinit.

Dintre configurațiile posibile ale electrozilor cele mai bune rezultate s-au obținut utilizând un electrod de lucru plan și contraelectrozi cvasi-punctiformi plasați la aceeași distanță față de electrodul de lucru.

În urma încercărilor efectuate s-a construit o celulă "sandwich" necompartimentată, care a fost testată la oxidarea anodică a benzenului la chinonă, obținându-se randamente de curent comparabile cu cele obținute în celule cu spațiile electrodice separate cu ajutorul diafragmelor sau membranelor.

Bibliografie

1. VIJH,A.K. și CONWAY,B.E., Chem. Rev., **67**, 1967, p. 623
2. VASSILEV,YU.B.,KOVSMAN,E.P. și FREIDLIN,G.N., Electrochim. Acta, 27, 1982, p.937
3. RĂDOI,I., DAMINESCU,C., MUSCA,G., VASZILCSIN,N. și POPA,Z., Rev.Chem., (București), **40**, 1989, p. 202
4. TEDORADZE,G.A., Itogy Nauky i Techniky-Electrokhimya, **32**, 1991, p.100
5. AMJAD,M., PLETCHER,D. și SMITH,C., J.Electrochem.Soc., **124**, 1977, p.203
6. REMONOV,B.S., ARVUTSKAYA,I.A. și FIOSHIN,M.YA. Elektrokhimya, **17**, 1981, p.1547
7. TISSOT,P., DUC,H.Do și JOHN,O., J.Appl.Electrochem., **11**, 1981, p.473
8. KRISHNAN,V., MUTHUKUMARON,A. și UDUPA,K.H.V., Trans.SAEST, **14**, nr.1, 1979, p.39
9. UDUPA, H. V. K., SUBRAMANIAN, G. S., UDUPA, K. S., BALAKRISHNAN, T. D., KADAR, M. A. și KRISHNAMURTHY, S., "Proceedings of 14-th Seminar on Electrochemistry", Karaikudi, India, nov. 1973, p.79
10. ALAMELU, J., LALITHA, K. S., PATHY, M. S. V. și UDUPA, K. H. V., "Proceeding of 14-th Seminar on Electrochemistry", karaikudi, India, nov.1973, p.13
11. ARVUTSKAYA,I.A. și FIOSHIN,M.Ya., Zh. Prikl.Khim., **42**, 1967, p.2294
12. RĂDOI,I., DRAGOȘ,S. și DEAKY,A., Rev.Chim., (București), **36**, 1985, p.37
13. RĂDOI,I., "Simpozionul de Electrochimie Aplicată", Timișoara, 4-5 Oct. 1985, II, p.363
14. VASZILCSIN,N., "Simpozionul Aplicații ale Calculatoarelor în Chimie și Ingineria Chimică", Timișoara 23-24 oct. 1992, p.46
15. PICKETT,D.J., "Electrochemical Reactor Design", Elsevier, Amsterdam, 1977, p.112
16. RĂDOI, I., VASZILCSIN, N., FĂGĂDAR, G., ȚĂRANU, I. și COMAN, I., Bul.St.Tehn. I.P.Timișoara-Chimie, **34(48)**, 1989, p.59
17. *** Brevet RO, 100 120/1989

Intrat în redacție : 2 VI 1993

PAULA POSTELNICESCU

Contribuţii la simularea cineticii procesului de polimerizare a etilenei la presiuni înalte

C.Z.: 547.313.2 : 66.095.2

The paper contains a kinetic study of the peroxide initiated, high pressure ethylene polymerization. The significant results of the di-iso-nonanoil peroxide-, ter-butyl-perpivalate and ter-butyl-perbenzoate - initiated process kinetics simulation are presented.

Tehnologiile larg utilizate pentru fabricarea polietilenei sunt reprezentate prin polimerizarea radicalică la presiuni înalte şi polimerizarea ionică, realizată la presiuni joase.

Procedeu dominant în tonajul de polimer produs, polimerizarea etilenei la presiuni înalte, continuă, după aproape şase decenii de la aplicarea sa industrială, să impună atenţiei cercetătorilor rezolvarea unor probleme deosebit de complexe de ordin teoretic şi practic. Aceste probleme sunt determinate de particularităţile tehnologice ale procesului, printre acestea remarcându-se în mod deosebit caracterul puternic exoterm al reacţiei ($\Delta H_R = -850$ kcal·kg^{-1}) şi presiunile ridicate de operare ($P = 1000 - 7000$ bar), care exercită o influenţă semnificativă asupra vitezei de polimerizare [1].

În literatura de specialitate au fost propuse mai multe modele cinetice, orientate pentru simularea reactoarelor de polietilenă şi caracterizate printr-o apreciabilă diversitate.

Înscriindu-se în contextul unor preocupări anterioare legate de evaluarea modelelor cinetice ale polimerizării etilenei la presiuni înalte [2], această lucrare şi-a propus sintetizarea rezultatelor unor studii mai recente în domeniul menţionat.

Mecanismul reacţiei

Polimerizarea etilenei la presiuni înalte decurge în conformitate cu un mecanism radicalic, ale cărui etape sunt redate în tabelul 1 [1].

Tabelul 1

MODELE CINETICE - CRONOLOGIE

Numele autorului	Anul publicării	Nr. modelului	Referinţa bibliografică
K. Schoenemann	1963	1	3
A. V. Haciaturian, M. K. Zaiţeva	1971	2	4
G. Luft, R. Steiner	1971	3	5
M. Raetzsch, R. Nitzsche, R. Nitzsche	1970-1971	4	6,7
V. Laiber, A. Grigorescu, D. Săndulescu	1975	5	8
S. Agrawal, C.D. Han	1975	6	9
C. H. Chen, J. G. Vermeychuk, J. A. Howell, P. Ehrlich	1976	7	10
B. V. Volter, A. E. Sofiev, A. M. Soveliov	1980	8	11
G. Donati, M. Gramondo, E. Langianni, L. Marini	1981	9	12
P. P. Shirodkar, G. O. Tsien	1986	10	13

Dr. ing. PAULA POSTELNICESCU, Universitatea Politehnica Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială

Modele cinetice

Pentru procesul considerat, au fost formulate modele cinetice de diverse grade de complexitate. Acestea sunt numerotate în ordinea cronologică a publicării lor în tabelul 2. Este de remarcat că au fost reținute numai modelele cinetice valabile în condițiile realizării industriale a procesului de polimerizare a etilenei.

Tabelul 2

MECANISMUL POLIMERIZĂRII RADICALICE A ETILENEI

Etapa	Reacția	Notația constantei cinetice	Nr. ecuației
Descompunerea inițiatorului	$H_3C\text{-}(CH_2)_8\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}O\text{-}O\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}(CH_2)_8\text{-}CH_3 \rightarrow 2H_3C\text{-}(CH_2)_8\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}O\bullet$	k_d	a
Inițiere	$H_3C\text{-}(CH_2)_8\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}O\bullet + H_2C{=}CH_2 \rightarrow H_3C\text{-}(CH_2)_8\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\bullet$	k_i	b
Propagare	$R'\text{-}CH_2\bullet + H_2C{=}CH_2 \rightarrow R'\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\bullet$ $R'\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\bullet + n(H_2C{=}CH_2) \rightarrow R'\text{-}(H_2C{=}CH_2)_n\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\bullet$	k_p	c
Terminare prin disproporționare	$R'\text{-}CH_2\text{-}CH_2\bullet + \bullet H_2C\text{-}CH_2\text{-}R' \rightarrow R'\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2C{=}CH\text{-}R''$	$k_{t,1}$	d
Terminare prin combinare	$R'\text{-}CH_2\text{-}CH_2\bullet + \bullet H_2C\text{-}CH_2\text{-}R'' \rightarrow R'\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R''$	$k_{t,2}$	e
Transfer intermolecular	$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\bullet + R_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R_3 \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + R_2\text{-}\overset{\bullet}{C}H\text{-}CH_2\text{-}R_3$ $R_2\text{-}\overset{\bullet}{C}H\text{-}CH_2\text{-}R_3 + n(H_2C{=}CH_2) \rightarrow R_2\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}R_3$ $\quad\quad\quad

Mecanismul complet de reacție, consemnat în tabelul 1, nu a fost urmat de modelul cinetic corespunzător.

Modelele 1 - 3 și 8 se referă la polimerizarea inițiată cu oxigen, iar restul sunt aplicabile în condițiile inițierii cu peroxizi organici.

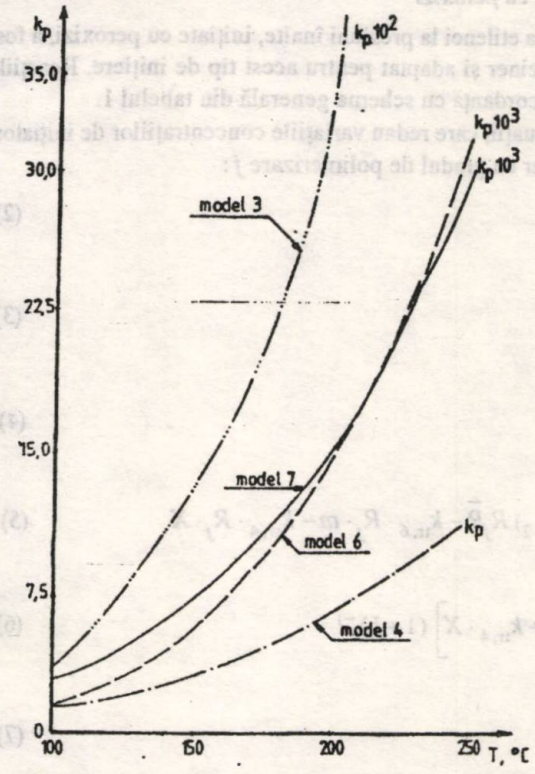


Fig.1. Dependența de temperatură a constantelor de propagare

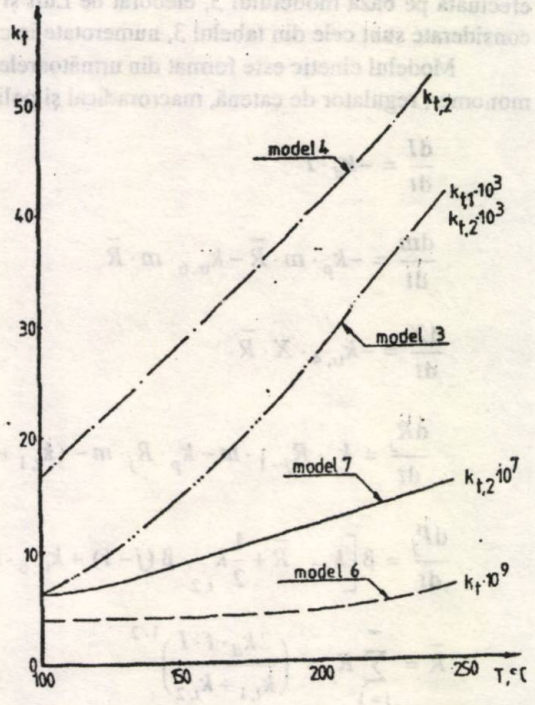


Fig.2. Dependența de temperatură a constantelor de terminare

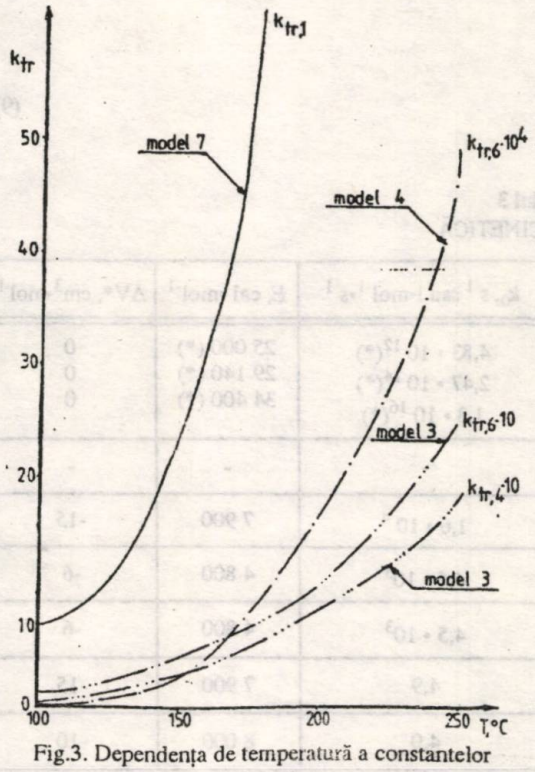


Fig.3. Dependența de temperatură a constantelor de transfer

Se menționează faptul că modelele 1 - 2, 5, 8 - 9 conțin numai etapele de inițiere, propagare și terminare (la care în cazul modelelor 5 și 9 și adaugă și etapa de descompunere a inițiatorului). Celelalte modele cinetice includ un număr variabil de reacții de transfer (transfer cu monomerul în modelele 3, 4 și 6, transfer cu regulatorul de catenă în modelele 3 și 6, transfer intermolecular în modelele 6, 7 și 10, transfer intramolecular în modelul 10).

Constantele cinetice care figurează în modelele 2, 3, 5, 8 și 10 se calculează din ecuații de forma:

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{E + \Delta V^{*}(P - P_0)}{RT}\right] \qquad (1)$$

dedusă pe baza teoriei complexului activat.

Diferențele considerabile ale valorilor constantelor cinetice aferente modelelor menționate sunt evidențiate în figurile 1-3, care prezintă comparativ curbele de variație în funcție de temperatură a constantelor vitezelor de propagare, terminare și transfer.

Evaluarea modelelor cinetice propuse pentru polimerizarea etilenei la presiuni înalte, a constituit obiectul unor lucrări anterioare ([2], [14]).

Simularea cineticii proceselor de polimerizare inițiate cu peroxizi

Simularea cineticii proceselor de polimerizare a etilenei la presiuni înalte, inițiate cu peroxizi, a fost efectuată pe baza modelului 3, eleborat de Luft și Steiner și adaptat pentru acest tip de inițiere. Reacțiile considerate sunt cele din tabelul 3, numerotate în concordanță cu schema generală din tabelul 1.

Modelul cinetic este format din următoarele ecuații, care redau variațiile concentrațiilor de inițiator, monomer, regulator de catenă, macroradical și polimer cu gradul de polimerizare j:

$$\frac{dI}{dt} = -k_d \cdot I \tag{2}$$

$$\frac{dm}{dt} = -k_p \cdot m \cdot \bar{R} - k_{tr,6} \cdot m \cdot \bar{R} \tag{3}$$

$$\frac{dX}{dt} = -k_{tr,4} \cdot X \cdot \bar{R} \tag{4}$$

$$\frac{dR_j}{dt} = k_p \cdot R_{j-1} \cdot m - k_p \cdot R_j \cdot m - (k_{t,1} + k_{t,2}) R_j \bar{R} - k_{tr,6} \cdot R_j \cdot m - k_{tr,4} \cdot R_j \cdot X \tag{5}$$

$$\frac{dP_j}{dt} = \beta \left[k_{t,1} \cdot \bar{R} + \frac{1}{2} k_{t,2} \cdot \beta (j-1) + k_{tr,6} \cdot m + k_{tr,4} \cdot X \right] (1+\xi)^{-j} \tag{6}$$

$$\bar{R} = \sum_{j=1}^{\infty} R_j = \left(\frac{2k_d \cdot f \cdot I}{k_{t,1} + k_{t,2}} \right)^{1/2} \tag{7}$$

$$\beta = \frac{2k_d \cdot f \cdot I + k_{tr,6} \cdot m \cdot \bar{R} + k_{tr,4} \cdot X \cdot \bar{R}}{k_p \cdot m} \tag{8}$$

$$\xi = \frac{(k_{t,1} + k_{t,2}) \bar{R} + k_{tr,6} \cdot m + k_{tr,4} \cdot X}{k_p \cdot m} \tag{9}$$

Tabelul 3

SCHEMA CINETICĂ

Reacția conform tabelului 1	Schema	k_0, s^{-1} sau $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	E, cal $\cdot mol^{-1}$	ΔV^*, $cm^3 \cdot mol^{-1}$
a	$I \rightarrow 2R_1$	$4{,}83 \cdot 10^{12}$(*) $2{,}47 \cdot 10^{14}$(*) $1{,}3 \cdot 10^{16}$(*)	25 000 (*) 29 140 (*) 34 400 (*)	0 0 0
b	$R_1 + m \rightarrow R_2$	-	-	-
c	$R_j + m \rightarrow R_{j+1}$	$1{,}6 \cdot 10^4$	7 900	-15
d	$R_j + R_k \rightarrow P_j + P_k$	$4{,}5 \cdot 10^3$	4 800	-6
e	$R_j + R_j \rightarrow P_{j+k}$	$4{,}5 \cdot 10^3$	4 800	-6
f	$R_j + m \rightarrow P_j + R_1$	4,9	7 900	-15
g	$R_j + X \rightarrow P_j + R_1$	4,0	8 000	-10

Obs.: Valorile notate cu (*) se referă în ordine la TBP, DNP și TBPB

Faptul că ecuația (6) permite calculul concentrației oricărui mer, indiferent de concentrațiile merilor inferiori, constituie un avantaj pentru calculul distribuției maselor moleculare. În acest scop s-a preferat înlocuirea concentrațiilor molare, care figurează în ecuațiile cinetice, cu fracțiile masice ale *j*-merilor, folosind relațiile uzuale de transformare [5]:

$$m = \frac{g_m \cdot \rho}{M_m}\ ; \qquad I = \frac{g_I \cdot \rho}{M_I}\ ; \qquad X = \frac{g_x \cdot \rho}{M_x}$$

$$R_j = \frac{g_{Rj} \cdot \rho}{M_m \cdot j}\ ; \qquad P_j = \frac{g_{Pj} \cdot \rho}{M_m \cdot j} \tag{10}$$

Indicii se referă la speciile moleculare.

Integrarea numerică a sistemului de ecuații (2) - (6) a fost efectuată prin metoda Runge - Kutta de ordinul 4, varianta Gill.

Rezultatele semnificative ale simulării sunt prezentate în figurile 4-7 [15].

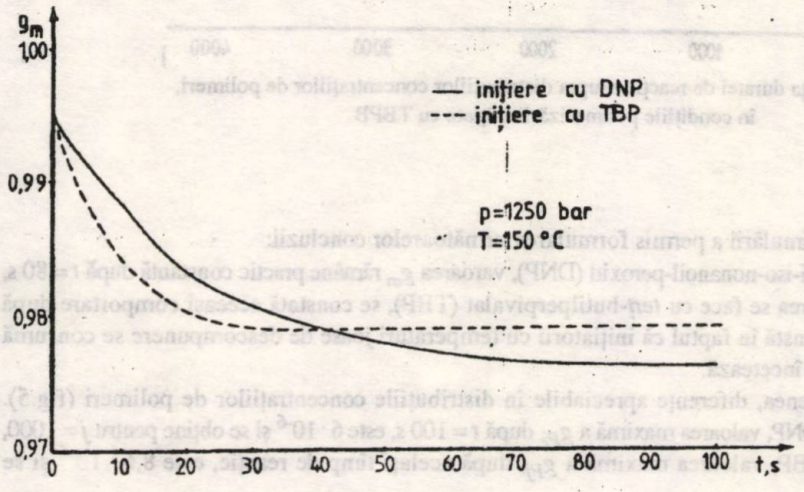


Fig.4. Variația concentrațiilor de monomer în funcție de timp, în condițiile polimerizării inițiate cu DNP și TBP

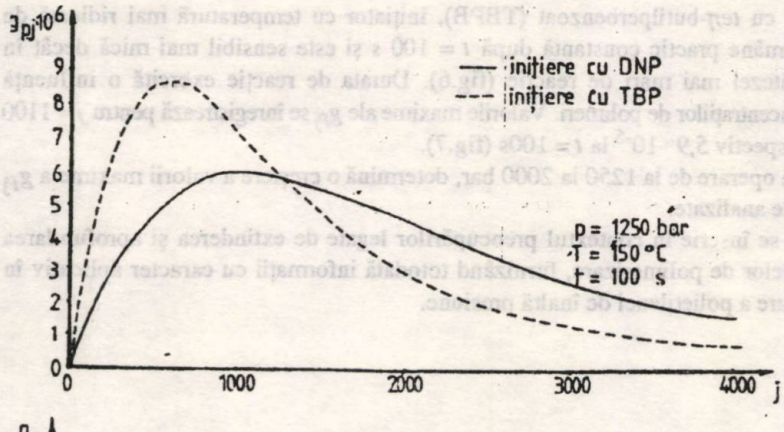


Fig.5. Distribuțiile concentrațiilor de polimeri în condițiile polimerizării inițiate cu DNP și TBP

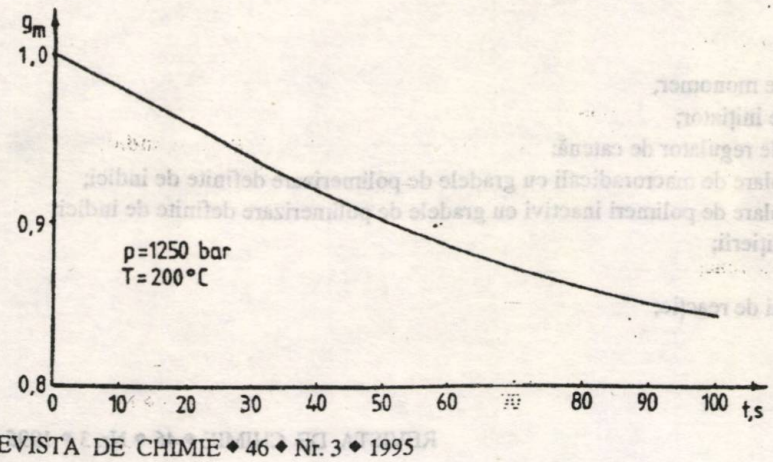


Fig.6. Variația concentrației de monomer în funcție de timp, în condițiile polimerizării inițiate cu TBPB

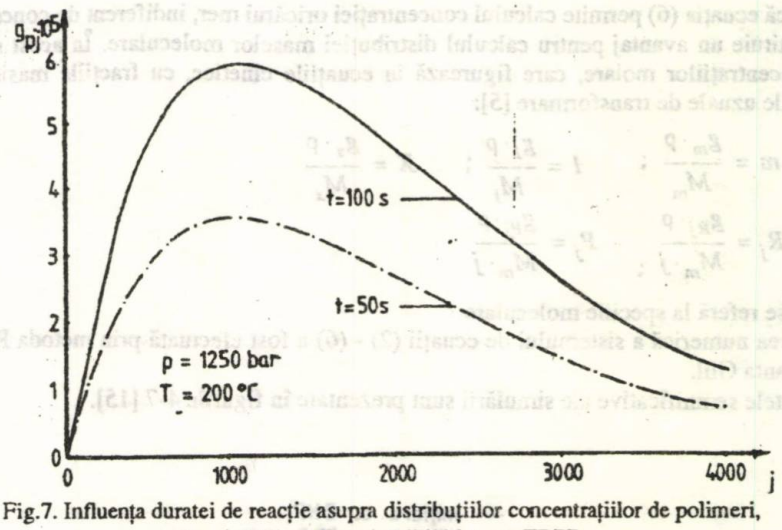


Fig.7. Influența duratei de reacție asupra distribuțiilor concentrațiilor de polimeri, în condițiile polimerizării inițiate cu TBPB

Concluzii

Analiza rezultatelor simulării a permis formularea următoarelor concluzii:

1. În cazul inițierii cu di-iso-nonanoil-peroxid (DNP), varoarea g_m rămâne practic constantă după $t = 80$ s, iar în condițiile în care inițierea se face cu *terț*-butilperpivalat (TBP), se constată aceeași comportare după $t \approx 30$ s (fig.4). Explicația constă în faptul că inițiatorii cu temperaturi joase de descompunere se consumă foarte rapid și reacția practic încetează.

Se constată, de asemenea, diferențe apreciabile în distribuțiile concentrațiilor de polimeri (fig.5). Astfel la procesele inițiate cu DNP, valoarea maximă a g_{Pj}, după $t = 100$ s, este $6 \cdot 10^{-6}$ și se obține pentru $j = 1000$, iar la procesele inițiate cu TBP, valoarea maximă a g_{Pj}, după același timp de reacție, este $8{,}6 \cdot 10^{-6}$ și se obține pentru $j = 500$.

2. În condițiile inițierii cu *terț*-butilperbenzoat (TBPB), inițiator cu temperatură mai ridicată de descompunere, valoarea g_m rămâne practic constantă după $t = 100$ s și este sensibil mai mică decât în cazurile anterioare, datorită vitezei mai mari de reacție (fig.6). Durata de reacție exercită o influență puternică asupra distribuțiilor concentrațiilor de polimeri. Valorile maxime ale g_{Pj} se înregistrează pentru $j = 1100$ și sunt $3{,}6 \cdot 10^{-5}$ la $t = 50$s și respectiv $5{,}9 \cdot 10^{-5}$ la $t = 100$s (fig.7).

3. Creșterea presiunii de operare de la 1250 la 2000 bar, determină o creștere a valorii maxime a g_{Pj} cu aproximativ 3-4% în cazurile analizate.

Studiul cinetic efectuat se înscrie în contextul preocupărilor legate de extinderea și aprofundarea modelării matematice a proceselor de polimerizare, furnizând totodată informații cu caracter aplicativ în operarea reactoarelor de fabricare a polietilenei de înaltă presiune.

Notații

m -concentrația molară de monomer;
I - concentrația molară de inițiator;
X - concentrația molară de regulator de catenă;
R_j, R_k - concentrațiile molare de macroradicali cu gradele de polimerizare definite de indici;
P_j, P_K - concentrațiile molare de polimeri inactivi cu gradele de polimerizare definite de indici;
f - factor de eficiență a inițierii;
g - fracție masică;
ρ - densitatea amestecului de reacție;
M -masa moleculară ;
k - constanta cinetică;

k_0 - factor preexponențial;
E - energia de activare;
ΔV^* - volum activat;
P - presiunea de reacție;
P_0 - presiunea standard;
R - constanta gazelor;
ΔH_R - entalpia de reacție;
t - timp.

Bibliografie

1. MIHAIL,R., Modele cinetice de polireacție, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1986
2. MIHAIL,R. și POSTELNICESCU,P., Mat.Plast., **14**, nr.2, 1977, p.92
3. SCHOENEMANN,K., Chem. Eng. Sci., **18**, 1963, p. 565
4. HACIATURIAN,A.V. și ZAIȚEVA,M.K., Plast. Massî, nr.8, 1971, p.7
5. LUFT,G. și STEINER,R., Chem. Ztg., **95**, nr.1, 1971, p.11
6. RAETZSCH,M., NITZSCHE,R., NITZSCHE,R., Plaste und Kautschuk, **18**, nr.6, 1971, p.423
7. RAETZSCH,M., NITZSCHE,R., NITZSCHE,R., Plaste und Kautschuk, **17**, nr.1, 1970, p.6
8. LAIBER,V.,GRIGORESCU,A. și SĂNDULESCU,D.,Rev.Chim.(București), nr.11, 1975, p.930
9. AGRAWAL,S. și HAN,C.D., A.I.Ch.E. Journal, **21**, nr.3, 1975, p.449
10. CHEN,C.H.,VERMEYCHUK,J.G., HOWELL,J.A. și EHRLICH, P., A.I.Ch.E. Journal, **22**, nr.3, 1976, p.463
11. VOLTER,B.V., SOFIEV,A.E. și SOVELIOV,A.M., Teor.Osn. Khim. Teknol., **14**, nr.6, 1980, p.894
12. DONATI,G., GRAMONDO,M., LANGIANNI,E. și MARINI, L.,Ing.Chim. Ital., **17**, nr.11-12, 1981, p.88
13. SHIRODKAR,P.P. și TSIEN,G.O., Chem. Eng. Sci., **41**, nr.4, 1986, p.1031
14. POSTELNICESCU, P. și MIHAIL, R., Comunicare la cel de-al III-lea Congres Național de Chimie, București, 21-24. sept. 1988
15. POSTELNICESCU,P., Teza de doctorat, Institutul Politehnic București, 1987

Intrat în redacție : 9 II 1994

Recenzie

N. I. IONESCU și MONICA CĂLDĂRARU Heterogeneous Selective Oxidation of Lower Olefines (**Oxidarea selectivă a olefinelor inferioare**), Ed. Academiei Române, București, 1995, p. 278

Lucrarea celor doi autori, cercetători la Institutul de Chimie Fizică al Academiei Române, reprezintă ediția în limba engleză, adusă la zi, a cărții "Oxidarea catalitică a olefinelor inferioare" apărută, în aceeași editură, în anul 1983.

După un scurt cuvânt introductiv și o introducere, în care se arată importanța hidrocarburilor nu numai pentru combustibili dar și pentru posibilitatea de a putea fi convertite în compuși chimici valoroși, autorii își propun să prezinte oxidarea selectivă a olefinelor inferioare cu ajutorul catalizatorilor la produse chimice de importanță economică.

Lucrarea este ordonată în cinci capitole. În primul capitol se prezintă succint date în legătură cu aspectele fizico-chimice ce intervin la oxidarea catalitică a hidrocarburilor. În capitolul al doilea se descrie oxidarea catalitică a etilenei și se enumeră catalizatorii utilizați. De asemenea, se indică cinetica reacțiilor de oxidare, interacțiunea argint-oxigen, interacțiunea argint-etilenă și mecanismele de oxidare a etilenei. Capitolul al treilea are ca subiect catalizatorii folosiți pentru oxidarea selectivă a olefinelor C_3-C_4.

În capitolul al patrulea se descrie cinetica oxidării catalitice a olefinelor C_3-C_4. În cadrul acestui capitol se detaliază cineticile oxidării catalitice a olefinelor C_3-C_4. Sunt trecute în revistă, după generalități, modelele cinetice ale oxidării olefinelor C_3-C_4, parametrii cinetici ai reacțiilor de oxidare selectivă a olefinelor C_3-C_4. Ultimul capitol, al cincilea, are ca temă elucidarea mecanismelor oxidării catalitice a olefinelor C_3-C_4. Sunt descrise în ordine speciile de oxigen implicate în oxidarea selectivă, structura intermediarilor adsorbiți cu olefinele, centrii activi ai catalizatorilor de oxidare selectivă (amonoxidare), mecanismele reacțiilor de oxidare a olefinelor C_3-C_4 și observații finale. La sfârșitul fiecărui capitol este indicată bibliografia în care sunt citate și lucrările autorilor sau a unor reprezentanți ai școlii române de cataliză. Un index de subiecte facilitează utilizarea lucrării.

Lucrarea se adresează specialiștilor din domeniul catalizei, celor care activează în sectorul de petrochimie cât și studenților de la facultățile cu profil de chimie.

C.-A. COCIAȘU

ALEXANDRU DIMIAN

Integrarea proceselor de la economie de energie la concepție sistemică

Autorul acestor rânduri avut privilegiul de a se număra printre elevii și colaboratorii cei mai apropriați ai Profesorului Raul Mihail, pe o perioadă de 15 ani (1967-1982). Acest articol este un omagiu celui care i-a fost conducător al tezei de doctorat, și mentor în știința reacției chimice.

C.Z.: 66. 01

This paper is meant at presenting an introduction, illustrated by original results, to a new field of the Chemical Engineering, i.e. Process Integration. In our opinion, this may bring a real contribution to rendening profitable and to the modernization of the chemical industry in Romania. Thus, the energetical integration leads, tipically to 30-50% savings in the utilities consumption, even in those units considered as "integrated". The industrial platforms integration can disengage enormous steam and power reserves, making useless the investment in new thermal power stations. The main fields interested here are obviously the refining, petrochemistry and basic chemistry sectors. The low tonnage, discontinuous branches (i.e. pharmaceuticals, agricultural - food branch) can get substatial benefits from this technique.

Anyhow the Process Integration does not stop with the energy saving function having, in fact, an important, creative one too. It offers the key to approaching the technology of any process type, starting from the physico-chemical and thermodynamic bases. The Process Integration allows a rapid and flexible concept, minimizing the financial risks in the context of the technologies rapid dynamics. Last, but not lest, the Process Integration creates the systematic quantitative basis and the optimum material and energetical resources administration system, to consider the environment protection.

O nouă activitate în Ingineria Chimică în ultimii 4/5 ani : Concepția Integrată a Proceselor, sau mai pe scurt Integrarea Proceselor. Termenul corespunzător de origine anglo-saxonă este Process Integration, dar alte denumiri sunt practicate cu un sens apropiat: Process Synthesis, Conceptual Design, Upstream modelling. Toate au însă în comun următoarele caracteristici:

1) abordarea sistemică, potrivit căreia procesul este cu mult mai mult decât simpla asamblare a operațiilor unitare;

2) accentul pus pe elementele de "concepție" (upstream), față de aspectele de "execuție" (downstream), care apoi decurg în mod implacabil;

3) utilizarea unor metodologii de concepție a procesului, care îmbină atât experiența (reguli euristice), cât și modelarea, redusă (shortcut) sau, și riguroasă;

4) utilizarea simulării pe calculator ca principal mijloc de dezvoltare a soluției;

5) integrarea tuturor aspectelor de concepție la nivelul de bază: schema procesului și bilanțul (flowsheet), integrarea energetică, integrarea automatizării și operării (controlabilitate, flexibilitate și robustețe), protecția mediului și eficiența economică.

Prof. dr. ing. ALEXANDRU DIMIAN, Universitatea din Amsterdam. Departamentul de Inginerie Chimică

Integrarea Proceselor se adresează atât proiectării (design), cât şi operării (operation), reutilării (revamping) şi dezvoltărilor de capacitate (debottlenecking). Ea se aplică în procesele continue şi discontinue. Metodologia este independentă de tehnologie. De fapt, Integrarea Proceselor oferă cheia abordării oricărei tehnologii, pornind de la elementele de bază, care caracterizează fiecare proces: specificaţiile tehnico-economice, logistica procesului, materia primă, produsul, reacţiile chimice, termodinamica, principiile de separare, schimbul termic şi utilităţile, securitate, protecţia mediului, automatizarea. Rezultatul se materializează într-un număr de variante de scheme (flowsheet), din care se va alege cea optimă din punctul de vedere al deciziilor de proiectare. Nu există deci un optim absolut, dar aceasta nu trebuie să slăbească efortul de a găsi cea mai bună variantă, potrivită scopului propus şi mijloacelor avute la dispoziţie. Tehnicile de lucru şi softurile de simulare sunt încă în dezvoltare, dar o mare parte a lor sunt suficient de mature pentru a fi aplicate industrial. Ele poartă elementul decisiv care face diferenţă în competiţia tehnologică.

Concepţia sistemică a proceselor

O problemă de proiectare este totdeauna incomplet definită. De aceea concepţia unui proces este încă o "artă" dar care face apel la o tehnică inginerească de lucru : se dezvoltă întâi o schiţă simplă a procesului, ameliorată mai târziu prin dezvoltarea părţilor componente şi considerarea detaliilor succesive.

Recent au apărut metode de raţionalizare a concepţiei unui proces, bazate pe o tratare ierarhizată a etapelor de dezvoltare a flowsheetului. Ele s-au impus în special prin lucrările lui J. Douglas, professor la Universitatea statului Massachussets [1]. Concepţia ierarhică a unui proces poate fi rezumată, în general, prin următoarele nivele succesive de analiză şi decizie:

Nivel 1. Tipul de proces şi informaţii generale;
Nivel 2. Structura Intrare/Ieşire;
Nivel 3. Structura reactorului şi a sistemului de reciclare;
Nivel 4. Sistemul de separare;
Nivel 5. Reţeaua de schimb termic.

Metodologia are o vocaţie generalistă. Ea poate fi adaptată la diferite tipuri de industrii (petrochimie, chimie de bază, petrol, produse minerale etc). O astfel de extindere, în cazul unei instalaţii complexe, se prezintă astfel [2]:

Nivel 0 - Date de proiect iniţiale;
Nivel 1 - Numărul unităţilor simple şi conectivitatea proceselor;
Nivel 2 - Structura de intrare/ieşire a unităţilor simple;
Nivel 3 - Sistemele de reacţie şi structura curenţilor de reciclu;
Nivel 4 - Sistemele de separare a unităţilor simple.
4a: Structura generală: separarea fazelor;
4b: Sistemul de recuperare în faza gazoasă cu recuperarea şi reciclarea solventului;
4c: Sistemul de recuperare a solidelor, cu recuperarea şi reciclarea agentului de spălare;
4d: Sistemul de separare a lichidelor, tratate separat pentru fazele organice şi apoase;
4d: Combinarea sistemelor de separare a unităţilor individuale.
Nivel 5 - Integrare energetică:
5a: Concepţia reţelei de schimbătoare pe unităţi;
5b: Integrarea unităţilor şi a sistemului de utilităţi al platformei.
Nivelul 6 - Evaluarea economică şi tehnică a soluţiei

Schema se aplică secvenţial pentru o performanţă fixă a reactorului. Ea nu împiedică însă să se modifice proiectarea acestuia, după evaluarea completă a procesului. Totodată metodologia poate orienta proiectantul pentru selecţia unui nou tip de reactor. De asemenea fiecare soluţie (proces) poate cunoaşte mai multe alternative, generate în cursul nivelului 5. În plus, aici pot apare anumite idei de modificare a sistemului de separare (spre exemplu, mărirea sau micşorarea presiunii în coloanele de distilare pentru a facilita cuplarea energetică).

Metodologia expusă îşi propune să examineze *în mod rapid* toate variantele (process screening). Trebuie reţinută numai esenţa procesului. Aceasta nu înseamnă că metodologia este simplistă. Dimpotrivă, aspectele esenţiale, în special separările cheie, bilanţul de materiale şi de energie trebuiesc cunoscute cu suficientă precizie. În acest context aportul termodinamicii este primordial. De asemenea este esenţial de a dispune de un simulator de calitate, robust şi fiabil, capabil de a oferi soluţii de încredere. În faza finală a aplicării metodologiei concepţia şi optimizarea pot fi simultane.

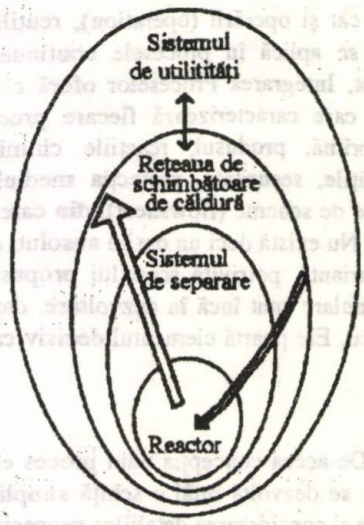


Fig.1. Metodologie în Concepția Ierarhizată a Procesului

În figura 1 se ilustrează o reprezentare intuitivă simplă a metodei ierarhice [3,4]. Ea poate fi vizualizată sub forma unor învelișuri conceptuale succesive, care dau imaginea unei "cepe" (onion diagram). În centrul metodei ierarhice se afla *Reactorul*, în jurul căruia se dezvoltă un al doilea înveliș, *Separarea*. Cu aceste două învelișuri, Reactorul plus Separarea, se poate dezvolta schema de principiu (flowsheet), cu structura Intrare/ Ieșire, recicluri, distilări etc. Metodologia îmbină reguli euristice cu metode shortcut sau de simulare. În nici un caz aici nu se iau în considerare schimbătoarele! Simularea pe calculator cu un program de flowsheeting este obligatorie. Rezultatul trebuie să fie un raport complet al fluxurilor sau, în termeni de inginerie, Bilanțul de Materiale și de Energie (Heat and Material Balance). Se poate trece apoi la proiectarea rețelei de schimbătoare (Heat Exchanger Network) și a rețelei de Utilități.

Reprezentarea din figura 1 vrea să accentueze ideea separării între concepția schemei și integrarea energetică. În realitate informația nu circulă numai unidirecțional, din interior spre exterior, ci și în sens invers.

Există o interacțiune care este din ce în ce mai mult prezentă în tehnicile de integrare. Astfel concepția de schimbătoare, care a generat inițial ideea de Process Integration, și concepția cuplului reactor-separare, sunt interdependente. Această relație este însă stăpânită și evaluată cantitativ prin metodologii sistematice.

Exemplu 1: Dezvoltarea conceptuală a schemei procesului HDA

Metodologia ierarhizată de concepție se poate ilustra cu ajutorul procesului HDA (hydrodealchilare), devenit clasic în literatura de specialitate [1,5]. Reacția principală constă în producerea de benzen prin dezalchilarea toluenului în prezență de hydrogen.

$$\text{Toluene} + H_2 \rightarrow \text{Benzen} + CH_4 \qquad (1)$$

Ea este însoțită de reacții secundare, dintre care se menționează numai:

$$2\text{Benzen} \Leftrightarrow \text{Difenil} + H_2 \qquad (2)$$

Puritatea toluenului este avansată. În schimb hidrogenul conține o proporție importantă de metan și alte impurități gazoase. Se urmărește obținerea unui benzen de puritate avansată cu un bun randament de recuperare (> 99.8%).

Nivelul 1 al analizei indică că acest proces trebuie proiectat ca un procedeu continuu. Tot aici se analizează aspectele economice și logistice ale procesului. Se repertoriază toate datele disponibile:

- informații economice: relația puritate/preț pentru materii prime, produse și subproduse;
- informații despre reacțiile chimice: viteza de reacție/conversie/selectivitate, produși secundari, impurități, activitate catalizator;
- informații termodinamice: echilibrul chimic, efecte termice, azeotropi, principalele echilibre de fază;
- proprietăți fizice ale principalilor componenți;
- securitatea și toxicitate, emisii gazoase;
- logistica platformei, rețeaua de utilități și prețul lor.

Nivelul 2 constă în analiza intrărilor și ieșirilor din proces. Un anumit număr de decizii de concepție pot fi enumerate. Ele sunt rezumate în *tabelul 1*.

Spațiul nu permite să se detalieze toate aceste puncte, dezvoltate pe larg în monografia lui Douglas. Trebuie spus numai că nivelul 2 trasează în mod clar cadrul bilanțului de materiale. În cazul HDA structura I/E este prezentată în figura 2. Încă de la acest nivel se poate evalua un potențial economic al procesului:

$$EP2 = \text{Valoare produse} + \text{Valoare subproduse} - \text{Cost materii prime} \qquad (3)$$

Astfel purja are valoare de combustibil, dar consumă materie primă. Este clar că, dacă *EP2* este negativ, procesul trebuie abandonat, în varianta sistemului de reacție adoptat. Analiza la nivelul 2 va indica în orice caz valoarea limită a conversiei pentru ca procesul să aibă o șansă de rentabilitate. În cazul HDA ea este de aproximativ 0.63 față de toluenul proaspăt.

Tabelul 1

DECIZII DE CONCEPȚIE PENTRU INTRARE/IEȘIRE

1. Trebuiesc purificate fluxurile înainte de a pătrunde în proces
2.Trebuie îndepărtat sau reciclat subprodusul rezultat dintr-o reacție reversibilă
3. Trebuie utilizat un ciclu de gaz și purjă
4. Care curenți pot fi eliminați din reciclu
5. Câte fluxuri de produse există
6. Care sunt variabilele de decizie ale structurilor Intrare/Ieșire și care este structura funcției obiectiv economice.

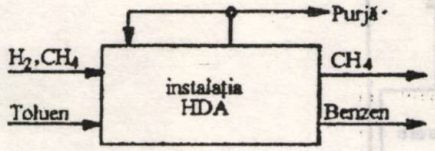


Fig.2. Proces HDA : structura Intrări/Ieșiri

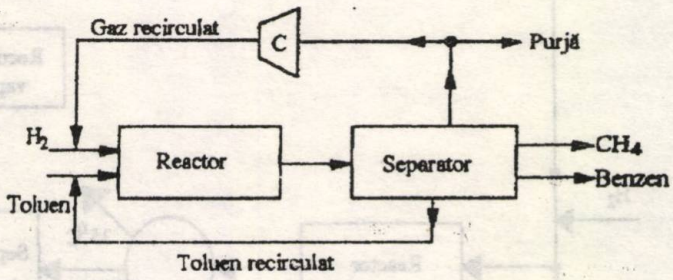


Fig.3. Proces HDA: structura reciclurilor

Nivelul 3 trasează structura de bază a reciclărilor și a separărilor. Analiza începe cu reactorul. Debitele produselor/subprodusele și destinația acestora determină reciclările posibile.

Trebuie subliniat că în această metodologie nu este necesară o proiectare detaliată a reactorului. În schimb trebuie bine estimată distribuția produselor la ieșire. Relația conversie/selectivitate (randament) față de debitele de reactanți și condițiile de operare trebuie bine exprimată prin modelul reactorului, atât pentru produsul principal, cât și pentru subproduse și impurități. Aceasta este o informație esențială. De aceea reactorul se găsește în inima diaframei de concepție integrată.

Rezultatul principal al acestui nivel este determinarea numărului de recicluri, a excesului de reactanți și a punctelor de separare netă a fazelor în proces. Astfel se poate evalua costul reciclării, în special al reciclurilor gazoase. Se poate astfel formula un nou potențial :

$$EP3 = \text{Valoare produse} + \text{Valoare subproduse} - \text{Cost materii prime} - \text{Cost reactor} - \text{Cost recicluri} \quad (4)$$

În cazul procesului HDA conversia limită pentru $EP3>0$ devine 0.60. Structura globală a reciclurilor este prezentată în figura 3.

Nivelul 4 va detalia structura principală a sistemului de separare. Din nou atenția trebuie focalizată la ieșirea din reactor. Structura separării depinde de condiția de fază a efluentului din reactor. Ea este prezentată în figura 4 pentru cazul unui efluent gazos. În cazul HDA gazele de reacție calde (620 C) trebuiesc răcite suficient pentru a limita concentrația benzenului în fluxul gazos, deci pierderile în purjă. O temperatură acceptabilă pentru răcirea cu apă este 37°C.

Reciclul gazos va consta numai din recomprimarea amestecului H_2/CH_4, problema impurităților rezolvându-se printr-o purjă. Nu este totdeauna cazul. Alte procedee, condensare avansată, separare criogenică, absorbție/desorbție, membrană sau spălare cu solvenți pot intra în discuție.

Reciclul lichid generează o secvență de separare prin distilare/extracție. Problema sintezei unei astfel de secvențe este complexă și iese din cadrul acestui articol. S-a formulat un anumit număr de reguli (euristics) pentru coloane simple sau complexe, sisteme normale sau azeotropice. Câteva reguli sunt prezentate în tabelul 2. Există programe de tip sistem expert, dar experiența inginerului rămâne totuși determinantă.

Tabelul 2

EURISTICE PENTRU SECVENTAREA COLOANELOR

1. Componentul majoritar primul
2. Cel mai uşor component primul
3. Recuperarea maximală la început
4. Separarea dificilă ultima
5. Preferă splitul echimolar
6. Următoarea separare ar trebui să fie mai ieftină

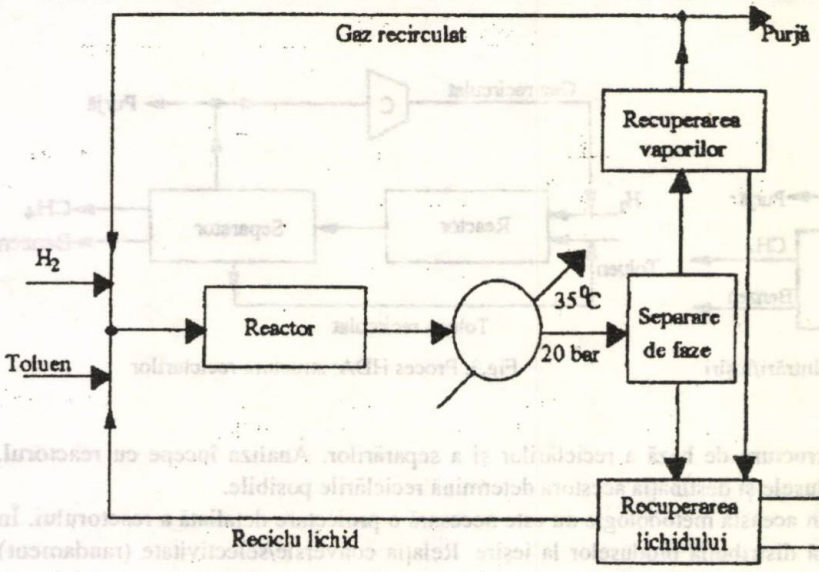


Fig.4. Proces HDA: structura separărilor

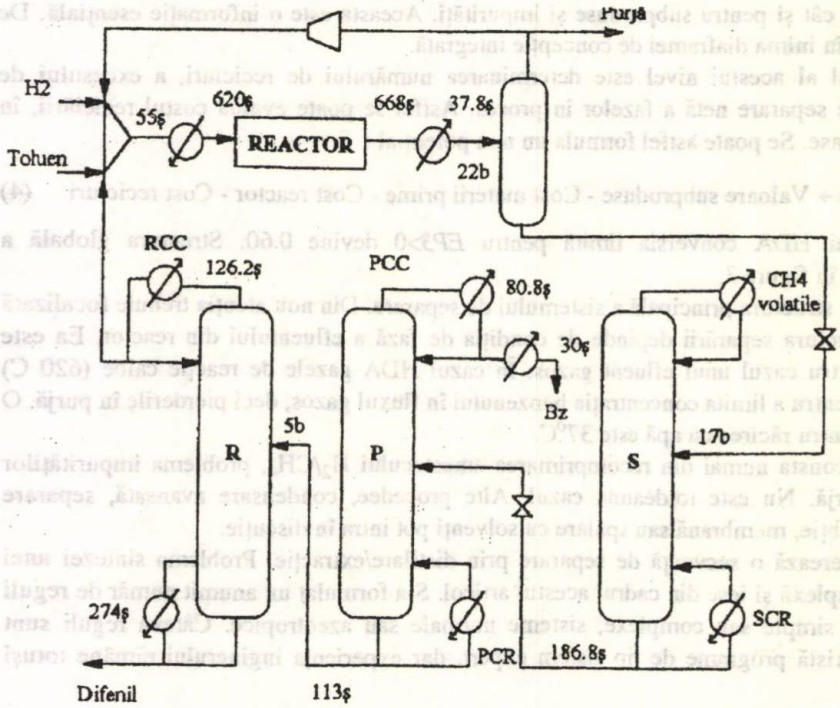


Fig.5. Proces HDA: flowsheet (caz de bază)

Aplicând aceste reguli în cazul HDA se obține schema procesului din figura 5. El comportă trei coloane de distilare:

- coloana de stabilizare (S): presiune 17 bar, 22 talere teoretice (11+11), distilat vapori, temperaturi 35/110 C

- coloana de producție (P): presiune 1.5 bar, 20 talere teoretice (10+10), distilat lichid, temperaturi 80°, 113°C

- coloana reciclare (R): presiune 1.5 bar, 20 talere teoretice (10+10), distilat lichid, temperaturi 80°, 113°C

Din nou se poate determina un potențial economic:

EP4 =Valoare produse+Valoare subproduse-Cost materii prime-Cost reactor-Cost recicluri-Cost separări (4)

În acest caz optimul funcției economice depinde puternic nu numai de conversie, dar și de compoziția purjei. Conversia trebuie menținută la un nivel relativ scăzut (0.3 - 0.4) pentru a limita pierderile în produse secundare.

Cu aceasta stabilirea schemei procesului (flowsheet) este încheiată. Ea poate fi optimizată din punct de vedere al condițiilor de operare. Rezultatul final este un raport complet al fluxurilor pentru cazul de bază. Cu ajutorul studiilor de sensibilitate prin simulare se determină, de asemenea, robustețea soluției. Dacă răspunsul este pozitiv (de fapt el trebuie să fie pozitiv dacă metodologia se aplică corect) se trece la integrarea transferului termic prin aplicarea metodei pinch, expusă în continuare.

Informația necesară și suficientă pentru aceasta este:

1 - Extracția din flowsheet a fluxurilor reci și calde care sunt interesante pentru integrare;

2 - Caracterizarea lor prin temperatura inițială (supply), temperatura finală (target) și sarcina termică (duty). În cazul unui flux bifazic este necesară o curbă entalpie/temperatură, care se va linearizia mai târziu prin segmentare.

Aceste date se pot prepara manual. Este însă preferabilă transmisia lor printr-o interfață specializată între softul de simulare și cel de integrare termică.

Analiza unui proces prin Pinch-Point

Metoda de integrare termică bazată pe pinch are o deosebită valoare conceptuală. Ea reprezintă o extindere a principiului doi la schimbul energetic industrial. Analiza prin pinch a fost dezvoltată în principal între 1978-1990 prin lucrările profesorului Linnhoff și a colaboratorilor acestuia, atât în cadrul grupului de proiectare al concernului ICI, cât și ca leader al grupului pentru Process Integration de la Universitatea UMIST-Manchester din Anglia. Principiile de bază și aplicațiile potențiale sunt expuse într-un ghid de lucru [3] și într-un cuprinzător articol de sinteză [4]. În privința softurilor, două produse se impun la ora actuală: ADVENT™ lansat de firma americană ASPEN Tech [7] și SUPERTARGET™ [8] oferit de firma britanică de consulting Linnhoff-March.

Punctul-pinch și diagrama curbelor compuse (CC)

Prin *punctul-pinch* se înțelege locul din proces unde diferența de temperatură dintre fluxurile calde și reci este minimă. Punctul-pinch reprezintă zona cea mai constrânsă din proces, din punct de vedere al schimbului termic. Prin urmare el controlează circulația fluxurilor termice și de energie. Fluxul de energie, care curge prin acest loc îngust, este extrem de redus, când este comparat cu consumul global de utilități. În mod ideal el ar trebui să fie zero.

Punctul-pinch se poate pune în evidență într-o diagramă *temperatura-entalpie* (T-H) a *curbelor compuse* (CC=composite curves). Ea este ilustrată într-o variantă simplificată în figura 6. Ea comportă două curbe: *curba compusă caldă* și *curba compusă rece*. Prima reprezintă temperatura față de valoarea cumulată a entalpiei tuturor fluxurilor calde, iar a doua reprezintă temperatura față de valoarea cumulată a entalpiei pentru toate fluxurile reci.Aceste curbe se obțin împărțind domeniul de operare a procesului într-un număr de intervale de temperatură și asumând o *diferență minimă de temperatura* ΔT_{min}, fezabilă în privința schimbului termic. În fiecare se repertoriază fluxurile calde și reci, se linearizează relația entalpie-temperatură și se face suma algebrică. Trebuie reținut că metoda utilizează ca principală ipoteză regula *CP* = constant, unde *CP*=sarcina termică/diferența de temperatură. Practic,operația se realizează cu ajutorul unui computer. Inginerul trebuie să selecționeze fluxurile din proces (data extraction), care sunt susceptibile de a fi integrate termic, lăsând simulatorul să furnizeze relația temperatura/entalpie.

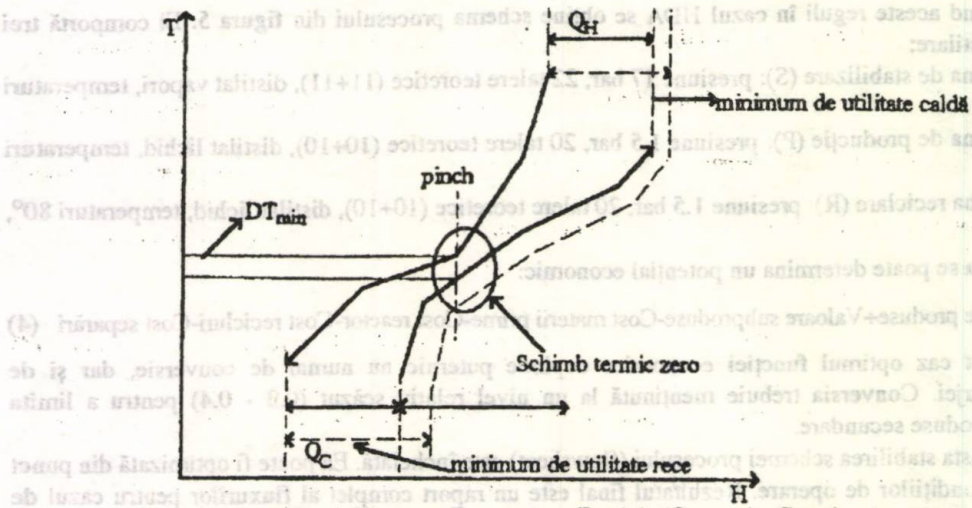


Fig.6. Diagrama Temperatura-Entalpie (Composite Curve)

Prin urmare punctul-pinch este fixat prin diferența minimă de temperatură ΔT_{min} asumată ca suficientă pentru a realiza schimbul termic în cadrul procesului. Această valoare poate fi optimizată. De asemenea pot exista mai multe zone înguste în proces, fiecare fiind caracterizată prin punctul-pinch corespunzător. Utilitățile pot introduce puncte de pinch. Trebuie bine înțeles rolul punctului pinch: acela de a separa problema schimbului termic în zone de fezabilitate și de a începe dezvoltarea rețelei de schimbătoare în zona de restricții maximale ale transferului termic.

Pentru a simplifica discuția să considerăm un singur punct de pinch. El împarte flowsheetul în două zone distincte din punct de vedere al schimbului termic: deasupra (A) și sub punctul-pinch (B). În zona A se vor utiliza numai la utilități calde, nevoile de răcire acoperindu-se numai din schimbul proces/proces. În regiunea (B) se face apel numai la utilități reci, nevoile de încălzire acoperindu-se numai din schimbul proces/proces. Orice *transfer de energie prin pinch*, provoacă un consum dublu inutil de utilități calde și reci. Potrivit principiului punctului-pinch consumul de energie este dat de relația:

Consumul actual = Sarcina (Target) + Transfer peste pinch (*XP*) (5)

Prin urmare toată arta proiectării schimbului termic constă în reducerea până la zero a pierderilor generate de transferul căldurii prin pinch. Următoarele reguli pot servi ca un ghid general:

1-Nu transfera căldura prin pinch;

1-Nu răci sub punctul-pinch;

2-Nu încălzi peste punctul-pinch.

Proiectantul poate alege o diferență minimă de tempeatură ΔT_{min}, spre exemplu 10°C, și determină consumul minim de utilități calde și reci al procesului, MER (Minimum Energy Requirements). Astfel din diagrama 6 se poate determina consumul minim de utilități calde, Q_h, și de utilități reci, Q_c.

Prin urmare diagrama CC arată astfel cum sunt poziționate fluxurile calde și reci față de nivelul temperaturii și al conținutului entalpic. Ea servește a identifica zona critică pentru schimbul termic (punctul-pinch) și sarcinile minime de utilități ale procesului (targets). Curbele compuse oferă o imagine directă a principiului contracurentului în schimb termic la nivelul întregului proces. Examinarea diagramei CC poate sugera "idei" de îmbunătățire a procesului, prin deplasarea inteligentă a curbelor composite (principiul minus/plus).

Plasarea utilităților și diagrama GCC

O a doua curbă importantă este derivată din aceasta: *diagrama GCC* (Grand Composite Curves). Ea este ilustrată în figura 7 și se obține din diagrama CC prin scăderea absciselor curbelor compuse corespunzătoare unui nivel dat de temperatură. Punctul-pinch corespunde la valoarea zero. Se crează astfel buzunare (pockets), care identifică posibilitatea schimbului direct proces/proces între fluxuri. În zona neacoperită se plasează utilitățile, la nivelul de temperatură cerut. Astfel în zona caldă se poate plasa abur la presiuni diferite (*HP* și *LP*), gaze de ardere (flue gas) etc. În zona rece se poate utiliza apa (*CW*), refrigerent(*REF*), sau se poate genera abur (*BFW*). Diagrama GCC arată deci modul în care se poate realiza integrarea proces/proces și cum trebuiesc folosite utilitățile.

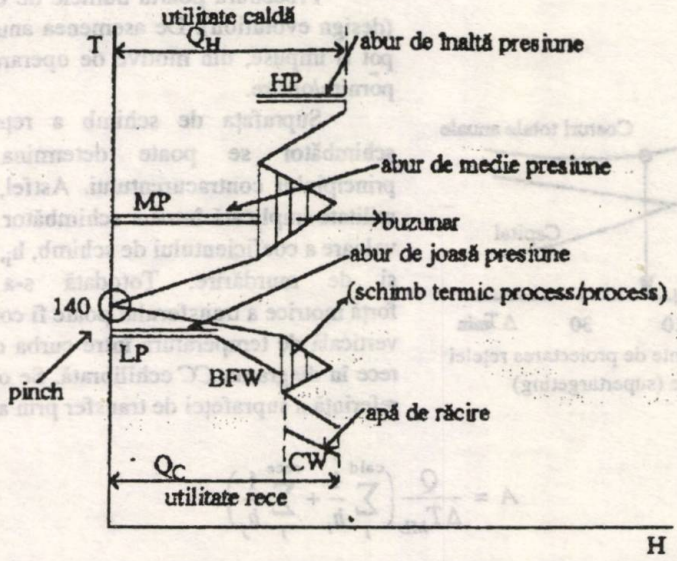


Fig.7. Diagrama Temperature-Entalpie-diferențială (Grand Composite Curve)

Conform noii metodologii, plasarea utilităților trebuie făcută în contextul problemei și nu după rezolvarea ei. Determinarea consumului minim de utilități și a rețelei de schimbătoare trebuie să includă gestiunea utilităților.

Poziția operațiilor unitare față de pinch trebuie să țină seama de anumite reguli (Appropiate Placement). Astfel în cazul turbinelor, vapori sau gaze, sursa caldă și cea rece se plasează numai de aceeași parte a pinchului. Producerea de lucru (electricitate, putere mecanică), simultană cu utilizarea aburului secundar pentru încălzire poate duce la un randament de 100% al utilizării energiei.

Coloanele de distilare sau evaporatoarele se plasează de aceeași parte a punctului-pinch. Condensatorul reprezintă o sursă caldă, fierbătorul o sursă rece. Recent s-au pus la punct tehnici de integrare a coloanelor de distilare, care țin seama de profilul intern temperatura-entalpie. Se pot astfel imagina nu numai integrări între părțile extreme ale coloanelor, condensatoare și fierbătoare, dar și construcția unor coloane complexe, economice și care simplifică procesul.

În schimbul pompelor de căldură pot transporta căldura peste pinch. Să presupunem că sunt disponibili vapori de joasă presiune, aflați sub temperatura punctului-pinch. Energia lor riscă să se piardă ducând la un consum inutil de apă de răcire. Prin recompresia vaporilor se poate câștiga diferența de temperatură necesară ridicării sarcinii termice peste punctul-pinch. Energia disponibilă este inclusă în balanța zonei de deasupra pinchului. Conform principiului întâi al termodinamicii, consumul general de utilități calde și reci va scade cu valoarea astfel eliberată.

Din cele arătate se desprinde rolul important al diagramei GCC în identificarea surselor de energie și pentru modificarea acestora.

Optimizare înainte de proiectare

Metodologia integrării energetice prin pinch poate realiza optimizarea rețelei de schimbătoare înainte de proiectarea detaliată a acestora. Procedura poartă numele de supertargeting [3]. Diagramele *CC* și *GCC* sunt suficiente pentru a determina valori de referință ale procesului (targets):

- valoarea optimală pentru ΔT_{min};
- consumul optimal de utilități (tip, nivel termic);
- suprafață de schimb;
- numărul minim de unități;
- costul anual total (*TAC*) optim.

Numărul minim de schimbătoare în fiecare zonă delimitată de punctul-pinch poate fi determinat în mod precis din considerente de topologie. În general este valabilă relația simplă:

$$N_{min} = \text{Număr curenți} + \text{Număr utilități} - 1 \qquad (6)$$

Acest număr poate fi redus atunci când diferite zone ale flowsheetului, tratate separat, se reunesc.

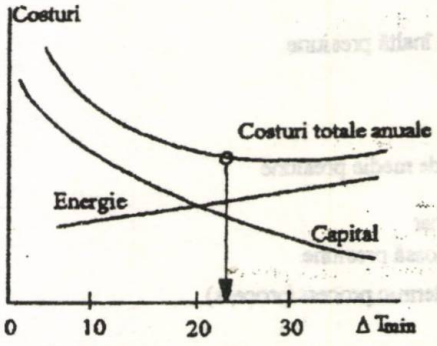


Fig.8. Optimizare înainte de proiectarea rețelei de schimbătoare (supertargeting)

Procedura poartă numele de evoluția proiectului (design evolution). De asemenea anumite schimbătoare pot fi impuse, din motive de operare sau necesități de pornire/oprire.

Suprafața de schimb a rețelei și a fiecărui schimbător se poate determina prin aplicarea principiului contracurentului. Astfel, fiecărui flux sau utilitate implicată într-un schimbător i se poate aloca o valoare a coeficientului de schimb, h_i, care să țină seama și de murdărire. Totodată s-a demonstrat că forță motrice a transferului poate fi considerată diferența verticală de temperatură între curba compozită caldă și rece în diagrama *CC* echilibrată. Se obține o valoare de referință a suprafeței de transfer prin aplicarea relației:

$$A = \frac{Q}{\Delta T_{ML}}\left(\sum_i^{cald}\frac{1}{h_i} + \sum_i^{rece}\frac{1}{h_j}\right) \qquad (7)$$

Principiul optimizării (supertargetting) este ilustrat în figura 8. Principalele costuri sunt reprezentate în funcție de d*T*min. Dacă suprafața de schimb se va diminua odată cu creșterea diferenței d*T* min, consumul de utilități și încărcarea termică (thermal load) a schimbătoarelor vor scade. Compromisul este realizat de o valoare optimă d*T*min. Ea trebuie să țină seama de specificul procesului, de fezabilitate și de constrângeri de operabilitate (vezi noțiunea de RPA în paragraful 3.7).

S-a demonstrat că zona adiacentă punctului-pinch are o influență determinantă asupra optimului. Totodată alegerea valorii inițiale d*T*min poate juca un rol important, pentru a evita capcanele optimului (optimum traps).

Proiectarea rețelei de schimbătoare

O a treia diagramă importantă, reprezentată în figura 9, este numită *GD* (*Grid Diagram*) și oferă spațiul de realizare a cuplajului termic. Ea prezintă deci fluxurile calde și reci, împreună cu utilitățile, între care se vor efectua cuplajele (*stream matches*). Metoda pinch va indica, de asemenea, numărul minim de schimbătoare necesar în fiecare zonă delimitată de punctul-pinch.

Cuplajul termic al fluxurilor trebuie să respecte anumite reguli de fezabilitate și de test de optimalitate, care nu sunt dezvoltate aici [4]. În general el duce la obținerea unei suprafețe totale cu 5-10% mai mare decât aria minimă. Numărul de schimbătoare poate fi redus apoi prin combinarea unor schimbătoare, care sunt implicate în bucle (loops). Buclele reprezintă traiectorii închise care unesc cel puțin două schimbătoare de proces, eventual legate prin aceeași utilitate. Se poate renunța la unul din schimbătoare, ceea ce duce la spargerea buclei (*loop breaking*).

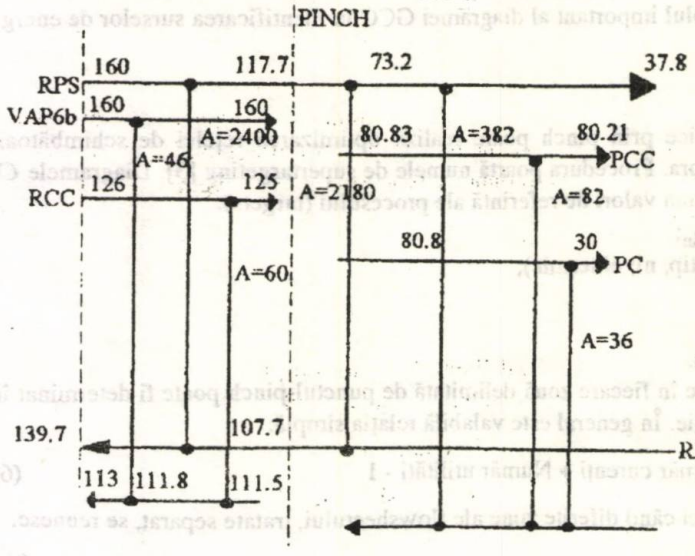


Fig.9. Diagrama de cuplaj termic (Grid Diagram)

Reducerea numărului de schimbătoare se poate traduce prin violarea valorii d*T*min. Ea se restaurează prin mărirea cantității de utilități, deci prin transferarea unei cantități de energie *XP* peste pinch. Penalitatea în energie trebuie compensată de scăderea ariei de schimb.

Rezultatele proiectării în diagrama *GD* sunt:

- rețeaua de schimbătoare (*HEN*);
- necesitățile de energie: utilități calde și reci, nivelul de temperatură a fiecăreia;
- costul anual total (*TAC*).

Faza de lucru în diagrama *GD* este cea mai dură, dar și cea mai interesantă. Aici se pot genera mai multe variante ale schemei de integrare, care depind de cuplajul ales, de valoarea optimului, de restricțiile tehnologice și de proiectare. Robustețea și flexibilitatea soluției, de asemenea, trebuiesc verificate. Varianta reținută se va testa apoi prin simulare completă, de data aceasta pe un simulator de flowsheeting.

Modificarea schemei procesului

Analiza prin punctul pinch este o metodă de concepție. Consumul de utilități și economia generală a procesului pot fi reduse drastic prin modificări majore ale procesului, care pot fi vizualizate pe curbele CC și GCC. Proiectantul va căuta o poziție cât mai apropiată a curbelor compuse, care să ducă atât la minimizarea consumului de utilități, cât și a suprafeței de schimb.

Metoda poată numele de *Principiul Plus/Minus* și este ilustrată în figura 10. Să considerăm diagrama *CC* a unui proces (curba plină), care pentru o valoare d*T*min duce la sarcinile energetice, Qh și *Qc*. Prin inspecție vizuală se observă că palierul curbei compuse calde din zona punctului-pinch (segmentul *AB*) se află sub palierul *CD* de pe curba compusă rece. Să examinăm ce se întâmplă dacă se ridică cuba compusă cu un număr suficient de grade, astfel încât nivelul segmentului AB să devină superior segmentului *CD*. În realitate translația nu are loc numai pe verticală, ci și pe orizontală, deoarece poziția punctului-pinch se podifică. Astfel palierul *AB* se muta în *A'B'*. Noua poziție a curbei compuse calde este marcată cu linia punctată. Se observă ușor că noua situație conduce la valori sensibili mai reduse ale consumului de utilități, Q'_h și Q'_c.

Jocul poziționării curbelor compuse se poate obține în general prin reconsiderarea nivelurilor de presiune. Astfel prin mărirea presiunii, condensatorul unei coloane poate deveni refierbătorul unei alte coloane. Metoda poate oferi economii importante, în special în cazul distilărilor soluțiilor apoase.

Modificarea examinată este interesantă, ea duce la economie de energie, dar nu afectează în mod profund schema procesului. Modificări mai importante pot fi obținute prin reexaminarea atentă a schemei de bază, deci a cuplului reactor/sistem de separare. Cu alte cuvinte trebuie să ne întoarcem în diagrama conceptuală prezentată în figura 1 (let go back to the onion!).Ținând cont de experiența câștigată, ideile de dezvoltare a schemei pot apare într-o lumină total schimbată.

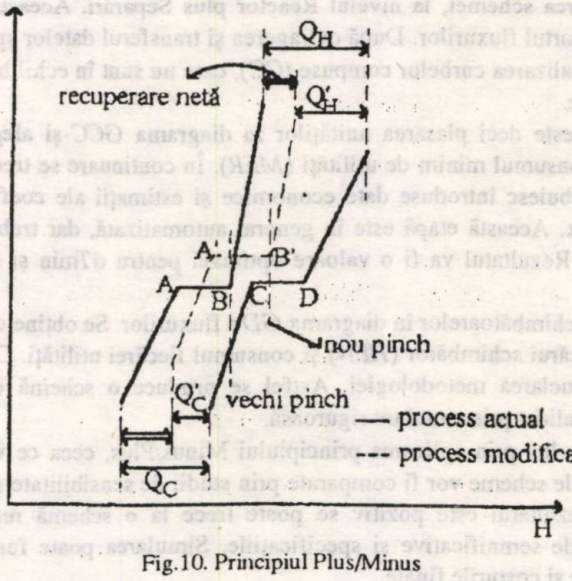


Fig.10. Principiul Plus/Minus

Flexibilitate şi operabilitate

Aplicarea metodologiei de concepţie prin integrarea procesului duce la o explozie de idei şi la numeroase propuneri, dintre care unele pot pare foarte hazardate. Există preconcepţia că integrarea complexă a procesului reduce flexibilitatea şi operabilitatea. Experienţa practică arată însă că acest pericol poate apare numai atunci când metodologia este aplicată mecanicist, sau fără suficientă analiză. Integrarea de proces nu trebuie practicată în sensul integrist. Economia de energie nu este nici unicul şi nici ultimul obiectiv. În condiţiile actuale mai importantă este flexibilitatea, robusteţea (cost de întreţinere scăzut). De aceea cercetările viitoare în integrare vor trebui să considere şi aspectul dinamic.

După cum s-a menţionat aplicarea metodei de concepţie prin pinch nu împiedică impunerea unor cuplaje termice sau schimbătoare de utilităţi numai pentru motive de flexibilitate şi operabilitate. Astfel problema cuplajului devine constrânsă. Ea poartă numele de RPA (Remain Problem Analysis). Este de remarcat că precizarea constrângerilor reţelei de schimbătoare în etapa de concepţie, duce la economii de energie şi capital. Acest fapt nu este evident, dacă anumite utilaje, de exemplu pentru securitate şi pornire/ oprire, sunt prevăzute numai în funcţionare ocazională.

Anumite concluzii asupra operabilităţii pot fi trase în etapa de proiectare a reţelei *HEN*, prin studiile de sensibilitate. Este cazul logicielului *SUPERTARGET*. Astfel se poate studia şi efectul eliminării unor schimbătoare de reţea, se pot introduce variaţii în temperatură, coeficienţi de transfer, factori de murdărire a schimbătoarelor etc.

Există însă şi o bază obiectivă de mărire a flexibilităţii prin integrare şi anume, utilizarea completă a reţelei de utilităţi şi a integrării platformei industriale. Ea este exprimată printr-o metodologie de concepţie pusă la punct de echipa lui Linnhof sub numele de Total Site Integration [4].

Aplicarea în reutilarea şi mărire de capacitate

Numărul noilor unităţi construite în lume la ora actuală este redus. În schimb tehnologiile şi platformele existente se îmbunătăţesc continuu. De aceea Integrarea Proceselor a căutat să se extindă la reutilare (revamping) şi mărire de capacitate (debottlenecking). Metodologia a fost dezvoltată de Linnhoff şi colaboratorii şi se găseşte implantată în principalele logiciele, SUPERTARGET (TM) şi ADVENT (TM). În general se consideră mai eficace să se pornească de la bază introducându-se constrângerile procesului. Analiza prin pinch va duce inevitabil la descoperirea schemei existente, dar şi a altora, a căror oportunitate este mai putin vizibilă.

Analiza prin punctul-pinch şi simulare

Din cele expuse se poate desprinde ideea unei strânse interpătrunderi între Concepţia şi Integrarea Proceselor, pe de o parte, şi simularea de procese (flowsheeting) pe de altă parte. Concepţie fiabilă fără simulare riguroasă nu este posibilă. În această privinţă metodele shortcut nu au decât o valoare limitată.

Întrepătrunderea celor două tipuri de softuri este ilustrată în figura 11. Ciclul începe cu logicielul de flowsheeting, prin simularea schemei, la nivelul Reactor plus Separări. Aceasta furnizează bilanţul de materie şi energie, sau raportul fluxurilor. După extragerea şi transferul datelor spre programul de analiză prin pinch, se trece la vizualizarea curbelor compuse (CC), care nu sunt în echilibrul bilanţului, atâta timp cât nu s-au plasat utilităţile.

Operaţia imediată este deci plasarea unităţilor în diagrama *GCC* şi alegerea unei prime valori d*T*min. Rezultatul va fi consumul minim de utilităţi (*MER*). În continuare se trece la optimizarea valorii d*T*min. Pentru aceasta trebuiesc introduse date economice şi estimaţii ale coeficienţilor de transfer de căldură pentru fiecare flux. Această etapă este în general automatizată, dar trebuie atenţie la capcanele procedurii de optimizare. Rezultatul va fi o valoare optimală pentru d*T*min şi sarcinile consumului de utilităţi (*ER*).

Urmează cuplajul schimbătoarelor în diagrama *GD* a fluxurilor. Se obţine costul total anual (*TAC*), reţeaua şi configuraţia fiecărui schimbător (*HEN*) şi consumul fiecărei utilităţi. Configuraţia reţelei *HEN* se poate optimiza prin buclarea metodologiei. Astfel se produce o schemă de proces, să-i spunem flowsheetul *A*, care va fi validat prin simulare riguroasă.

Concepţia poate evolua prin aplicarea principiului Minus/Plus, ceea ce va duce la apariţia altor variante B, C, etc. Diferitele scheme vor fi comparate prin studii de sensibilitate şi operabilitate, eventual în mod dinamic. Dacă rezultatul este pozitiv se poate trece la o schemă reală a procesului (PFD) adăugându-se toate utilajele semnificative şi specificaţiile. Simularea poate furniza date de proiectare pentru utilajele considerate şi costurile finale.

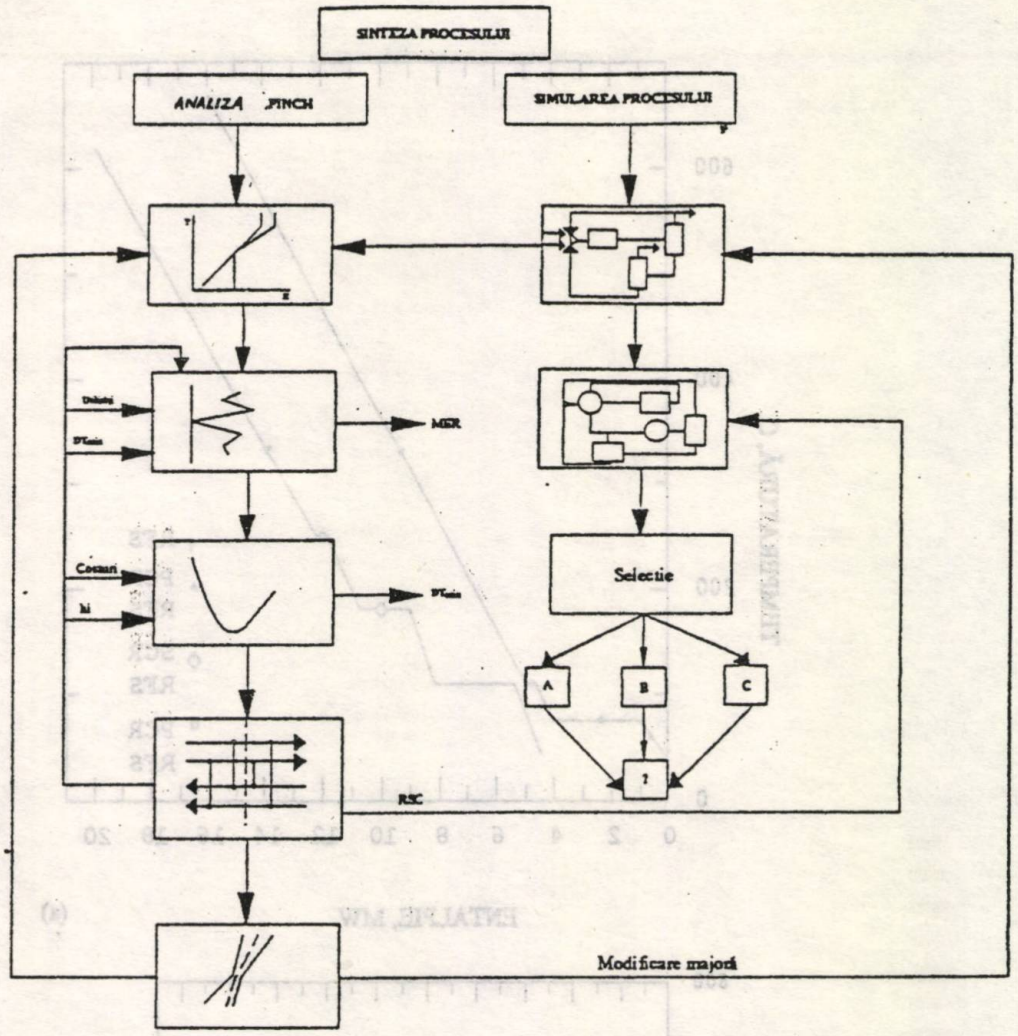
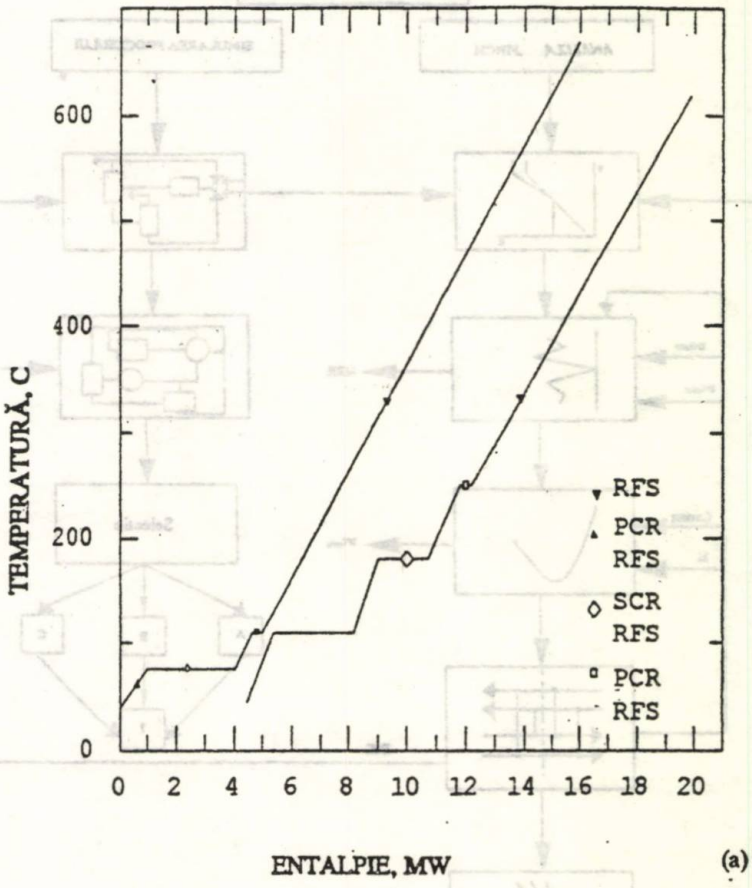


Fig.11. Integrarea simulării și analizei prin punctul-pinch

Exemplul 2: Integrarea procesului HDA

Procesul HDA a fost simulat cu softul ASPEN^{TM}/Model Manager[6] livrat de ASPEN Technology (USA). S-a produs astfel un raport de fluxuri și un bilanț de materiale și de energie complet al procesului. ASPEN^{TM} este interfațat în vesiunea standard cu ADVENT^{TM}, printr-un paragraf care permite extragerea și transmiterea automată a datelor temperatura-entalpie pentru fluxurile selecționate, precum și a sarcinilor termice pentru celelalte utilaje (exemplu sarcinile condensatoarelor și fierbătoarelor). Dezvoltarea rețelei de schimbătoare s-a efectuat cu ADVENT^{TM}, conform metodologiei expuse mai înainte.

În figura 5 se prezintă flowsheetul de bază. În figura 12a se reproduce diagrama curbelor compuse (CC) pentru cazul de bază. Pentru o valoare dTmin de 10 ^{0}C, consumul de utilități va fi de 4.3 MW pentru utilitățile reci și 3.8 MW pentru utilitățile calde. Examinarea diagramei sugerează o ușoară posibilitate de economie de energie, prin aplicarea principiului plus/minus. Într-adevăr condensatorul coloanei de reciclare RCC se află ușor sub fierbătorul coloanei de producție, PCR. În varianta de bază ambele coloane lucrează la presiune atmosferică, pentru a limita temperatura fierbătoarelor. Prin mărirea presiunii în coloana de reciclare la 3 bar se poate mări temperatura de condensare la 125-126°C și realiza o diferență de temperatură suficientă pentru cuplarea cu refierbătorul PCR. De fapt lichidul din refierbător, aflat la 113°C, poate fi trimis în condensatorul RCC ca agent rece. Rezultatul operației este ilustrat de figura 12b.



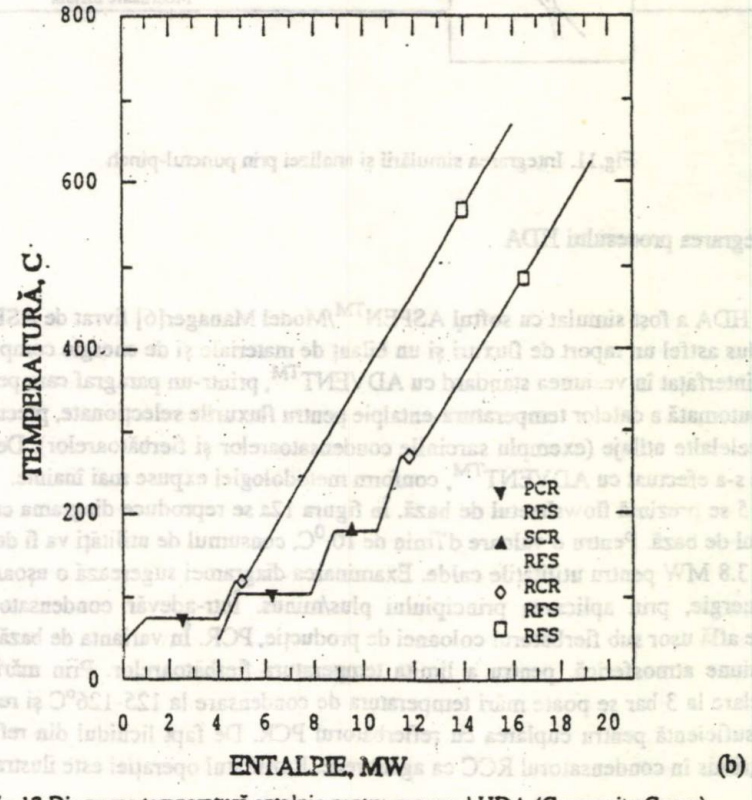


Fig.12.Diagrama temperatură entalpie pentru procesul HDA (Composite Curve)

Varianta cu utilități abur

Necesitățile în utilități și plasarea lor se poate examina în diagrama *GCC* prezentată în figura 13. Reacția chimică exotermă generează un exces de energie. Temperatura produselor de reacție, fluxul RPS, este de aproximativ 668°C, mai mare decât a alimentării reactorului, fluxul RFS, fixată la 620°C. Prin urmare se poate organiza un schimb de căldură între RPS și RFS, a cărui structură va rezulta din aplicarea metodei de proiectare pinch. Într-adevăr diagrama *GCC* arăta că schimbul proces/proces poate avea loc la temperatura de 668°C până spre 200°C. Apoi se pot utiliza utilități : abur de presiune înaltă (18b) și medie (6bar). ADVENT poate efectua optimizarea repartiției utilităților în funcție de costuri sau disponibilități.

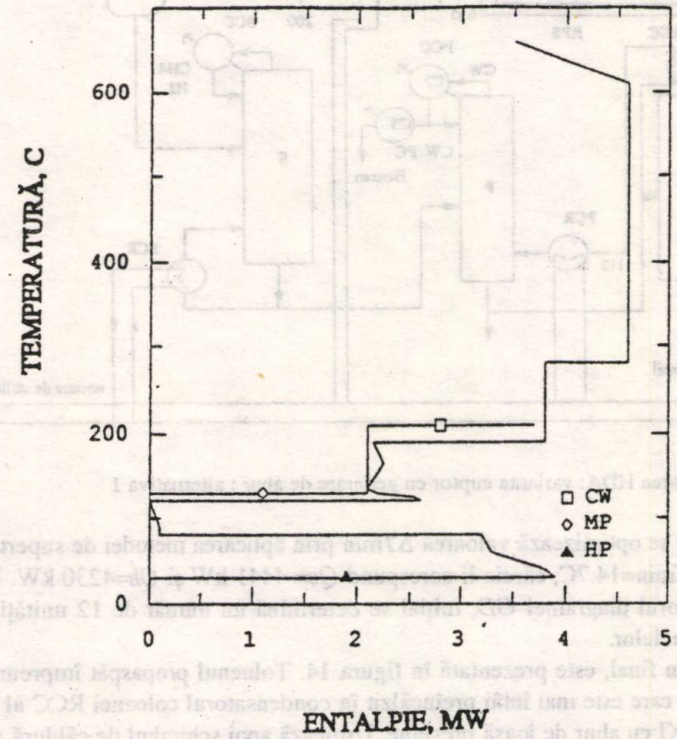


Fig.13. Diagrama *GCC* pentru procesul HDA

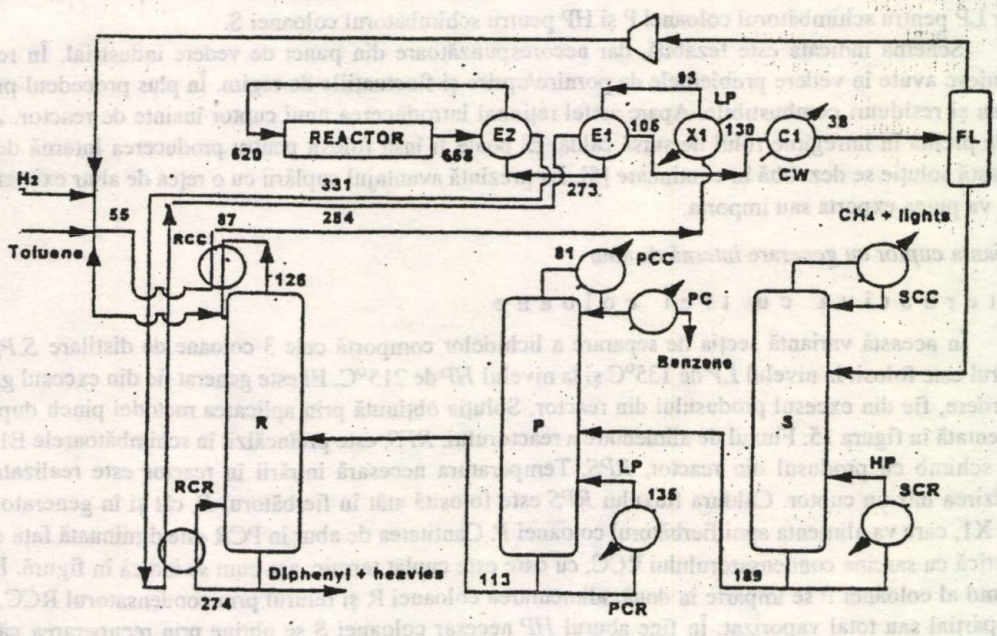


Fig.14. Integrare HDA: varianta utilități abur

Varianta cuptor cu generare internă de abur

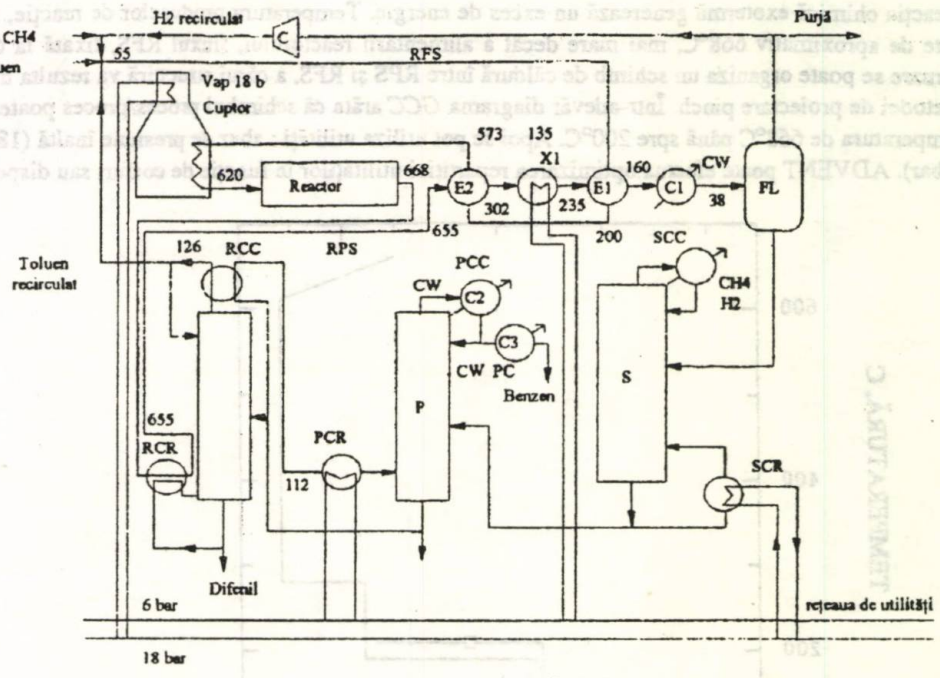


Fig.15. Integrarea HDA: varianta cuptor cu generare de abur : alternativa 1

După plasarea utilităților se optimizează valoarea ΔTmin prin aplicarea metodei de supertargeting. Se determină astfel valoarea ΔTmin=14.7C, căreia îi corespund Qc= 4441 kW și Qh=4230 kW. Urmează apoi dezvoltarea rețelei cu ajutorul diagramei *GD*. Inițial se determină un număr de 12 unități, care se reduce la 10, după eliminarea buclelor.

Schema, care se obține în final, este prezentată în figura 14. Toluenul propaspăt împreună cu cel recirculat formează fluxul RFS, care este mai întâi preîncălzit în condensatorul coloanei RCC al coloanei de recirculare și în încălzitorul XI cu abur de joasă presiune. Urmează apoi schimbul de căldură cu fluxul de ieșire din reactor RPS, recuperându-se astfel căldura gazelor de reacție. În privința fluxului RPS se remarcă utilizarea lui pentru încălzirea fierbătorului coloanei de recirculare. În rest procedeul utilizează abur LP pentru schimbătorul coloanei P și HP pentru schimbătorul coloanei S.

Schema indicată este fezabilă, dar necorespunzătoare din punct de vedere industrial. În realitate trebuiesc avute în vedere problemele de pornire/oprire și fluctuațiile de regim. În plus procedeul produce metan și residuuri combustibile. Apare astfel rațional introducerea unui cuptor înainte de reactor. Acesta poate prelua în întregime rolul de sursă caldă. El poate fi însă folosit pentru producerea internă de abur. Această soluție se dezvoltă în continuare [5]. Ea prezintă avantajul cuplării cu o rețea de abur existentă, cu care va putea exporta sau importa.

Varianta cuptor cu generare internă de abur

A l t e r n a t i v a c u t r e i c o l o a n e

În această variantă secția de separare a lichidelor comportă cele 3 coloane de distilare *S,P,* și *R*. Aburul este folosit la nivelul *LP* de 135°C și la nivelul *HP* de 215°C. El este generat fie din excesul gazelor de ardere, fie din excesul produsului din reactor. Soluția obținută prin aplicarea metodei pinch după este prezentată în figura 15. Fluxul de alimentare a reactorului, *RFS*, este preîncălzit în schimbătoarele E1 și E2 prin schimb cu produsul din reactor, *RPS*. Temperatura necesară intrării în reactor este realizată prin încălzirea într-un cuptor. Căldura fluxului *RPS* este folosită atât în fierbătorul *R*, cât și în generatorul de abur X1, care va alimenta apoi fierbătorul coloanei *P*. Cantitatea de abur în PCR este diminuată față de cea teoretică cu sarcina condensatorului RCC, cu care este cuplat termic, așa cum se indică în figură. Fluxul de fund al coloanei P se împarte în două: alimentarea coloanei R și returul prin condensatorul RCC, unde este parțial sau total vaporizat. În fine aburul *HP* necesar coloanei S se obține prin recuperarea căldurii gazelor de ardere.

Se pot imagina şi alte variante. Spre exemplu producerea de abur s-ar putea face numai la nivelul *HP*. O parte din aceasta ar putea produce prin detenta *LP* şi electricitatea necesară compresorului de recirculare a hidrogenului. Procesul poate deveni astfel complet autonom din punct de vedere energetic.

Examinarea schemelor din figurile 14 şi 15 indică o interesantă analogie. De fapt schimbătoarele corespund ca număr şi funcţiune, dar legăturile între unităţi şi uneori sensul transferului sunt diferite. Spre exemplu X1 este încălzitor cu abur şi generator de abur. Instalaţia este deci versatilă şi se poate integra uşor în contextul unei platforme. Ea poate fi operată în condiţii diferite, spre exemplu importând abur LP şi exportând abur HP, sarcina cuptorului fiind reglată nu numai în funcţie de necesităţile instalaţiei, dar şi de cerinţele altor consumatori. Acoperirea necesităţilor locale nu exclude schimbul cu alţi parteneri, ci dimpotrivă îi stimulează, pe baza unei gestiuni optimale de ansamblu a resurselor şi a costurilor. Acesta este de fapt sensul integrării şi al abordării sistematice a unui proces.

Alternativa cu două coloane

Schema precedentă ţine cont de integrarea termică a coloanelor de producţie şi de reciclare. Se pune însă întrebarea dacă aceste nu ar putea fi combinate într-o singură coloană, fără a periclita specificaţiile şi flexibilitatea instalaţiei. Răspunsul este pozitiv şi este ilustrat de figura 16. Coloana *P &R* este alimentată cu brut stabilizat din coloana *S*. În vârf se distilă benzine de puritate avansată cu recuperare 99.8%, lateral se obţine toluenul pentru reciclu şi în blaz fracţiunea de reziduu. S-au păstrat de asemenea două fierbătoare ; folosirea unui singur fierbător *RCR* ar fi fost penalizată din cauza temperaturii ridicate.

Schema de integrare termică este analoagă celei din figura 15. Aburul *LP* şi *HP* sunt produse de fluxul *RPS* şi respectiv de gazele de ardere. Instalaţia este mai simplă şi mai economică din punct de vedere al investiţiei. Procesul astfel descris este susceptibil de industrializare. Într-adevăr el este foarte aproapiat de o schemă indicată de UOP pentru procesul THDA [ ].

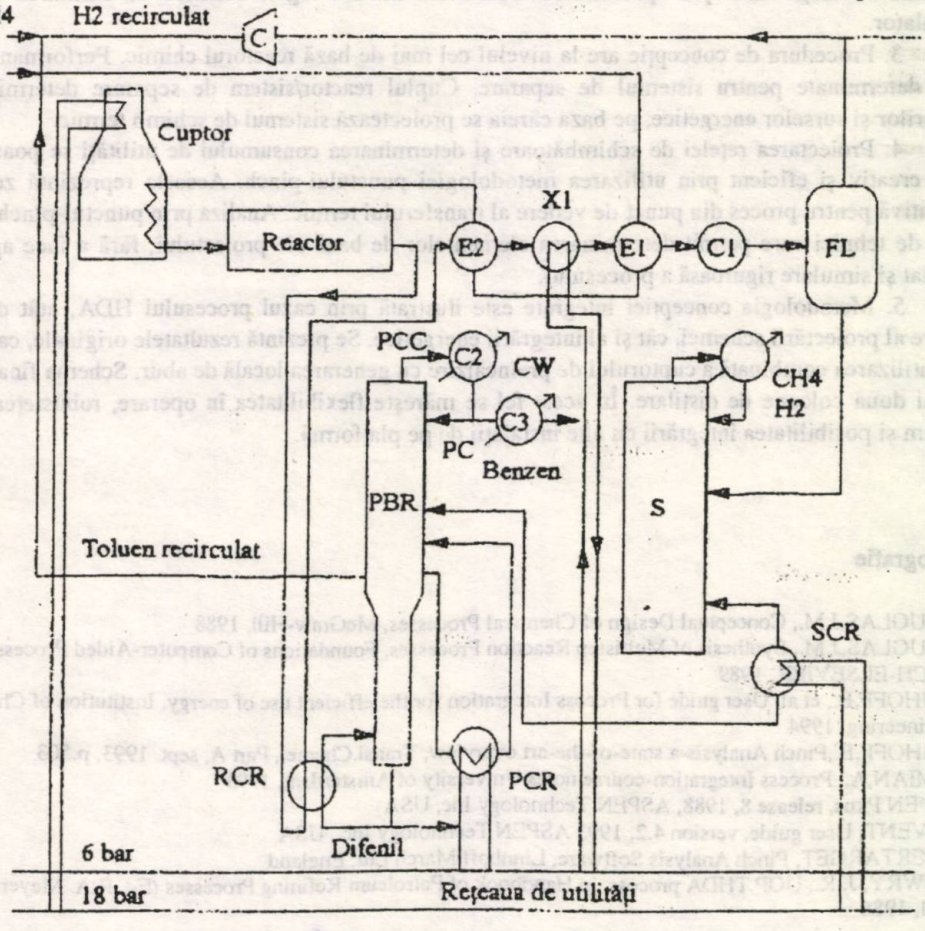


Fig.16. Integrare HDA P: varianta cuptor cu generare de abur: alternativa 2

Noi aplicaţii ale Integrării Proceselor

Integrarea Proceselor fiind o activitate recentă, ne permitem să evocăm pe scurt aplicaţiile industriale recente, care pot interesa publicul larg de ingineri chimişti. Detalii pot fi găsite în excelenta monografie a lui Linnhoff [4].

1. Integrarea totală a platformelor, producerea de putere şi căldura
2. Revamping de procese existente
3. Integrarea proceselor implicând soluţii apoase şi minimizarea apelor uzate
4. Integrarea proceselor discontinue
5. Minimizarea emisiilor de gaze
6. Integrarea proceselor criogenice
7. Minimizarea pierderilor de presiune în rafinaj
8. Integrarea trenurilor de distilare
9. Proiectare flexibilă

Toate aceste subiecte reprezintă domenii actuale de cercetare. Ele au loc nu numai în universităţi, ci şi în industrie, în cadrul societăţilor de consulting şi firmelor producătoare de programe industriale de simulare.

Concluzii

1. Integrarea Proceselor a evoluat de la domeniul restrâns al unor tehnici de gestiune optimală a energiei, la domeniul mai larg al concepţiei integrate a proceselor. Ea este generală şi generalizabilă pentru toate industriile de proces. Dispar astfel limitele tehnologiilor tradiţionale.

2. Dezvoltarea conceptuală a unui proces poate fi raţionalizată prin adoptarea unei metodologii ierarhizate şi a unui punct de vedere sistematic. Ea permite dezvoltarea rapidă a unui număr de alternative, din care se alege una spre aprofundare. Procedura îmbină reguli euristice cu similarea riguroasă pe calculator.

3. Procedura de concepţie are la nivelul cel mai de bază reactorul chimic. Performanţele acestuia sunt determinate pentru sistemul de separare. Cuplul reactor/sistem de separare determină structura fluxurilor şi surselor energetice, pe baza căreia se proiectează sistemul de schimb termic.

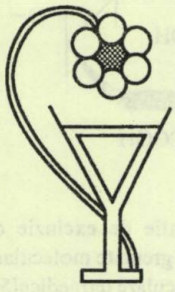
4. Proiectarea reţelei de schimbătoare şi determinarea consumului de utilităţi se poate efectua în mod creativ şi eficient prin utilizarea metodologiei punctului-pinch. Aceasta reprezintă zona cea mai limitativă pentru proces din punct de vedere al transferului termic. Analiza prin punctul-pinch utilizează o serie de tehnici care permit determinarea elementelor de bază ale proiectului, fără a face apel la calcul detaliat şi simulare riguroasă a procesului.

5. Metodologia concepţiei integrate este ilustrată prin cazul procesului HDA, atât din punct de vedere al proiectării schemei, cât şi al integrării energetice. Se prezintă rezultatele originale, care se disting prin utilizarea combinată a cuptorului de preîncălzire cu generarea locală de abur. Schema finală utilizează numai două coloane de distilare. În acest fel se măreşte flexibilitatea în operare, robusteţea în control, precum şi posibilitatea integrării cu alte instalaţii de pe platformă.

Bibliografie

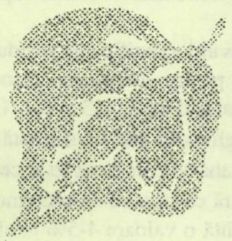
1. DOUGLAS,J.M., Conceptual Design of Chemical Processes, McGraw-Hill, 1988
2. DOUGLAS,J.M., Synthesis of Multistep Reaction Processes, Foundations of Computer-Aided Process Design, CACH-ELSEVIER, 1989
3. LINHOFF,B., et al. User guide for Process Integration for the efficient use of energy, Institution of Chemical Engineering, 1994
4. LINHOFF,B.,Pinch Analysis-a state-of-the-art overview, Transl.Cheme., Part A, sept. 1993, p.503
5. DIMIAN,A., Process Integration-course notes University of Amsterdam, 1993
6. ASPEN Pkus, release 8, 1988, ASPEN Technology Inc, USA
7. ADVENT, User guide, version 4.2, 1993 ASPEN Technology Inc., USA
8. SUPERTARGET, Pinch Analysis Software, Linnhoff March Ltd, England
9. MOWRY, J. R., UOP THDA process, in Handbook of Petroleum Refining Processes (Ed. R.A. Meyers), McGraw-Hill, 1986

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ



S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808



Produce și comercializează

"NOUL ANGHIROL"

Îmbogățit cu săruri organice de magneziu ușor asimilabile, prezentat sub formă de comprimate, drageuri sau pulbere (extract SICC), produsul este indicat în :

- **boli hepatobiliare;**
- **boli ale aparatului digestiv și renal;**
- **boli alergice;**
- **spasmofilie;**
- **angiopatiile legate de ateroscleroză, diabet și obezitate;**
- **consolidarea afecțiunilor miocardo-coronariene;**
- **tratamentul carențelor organice de magneziu.**

Plante, principii active și medicamente naturale noi

Anghinara, principii active II

Denumită științific Cynara Seolymus, anghinara utilizată la prepararea Anghirolului, conține, pe lângă compuși (derivați de acid cafeic, clorogenic și cinaric) flavone, acid malic, citric, gliceric și ascorbic, caratenoizi, antociani, terpene și lactone cu structură sesquiterpenică, discutați anterior [1], și compuși care conferă frunzelor și rădăcinilor de anghinară o deosebită valoare alimentară. Acestea sunt: polizaharidele, inulina, pectinele alături de aminoacizi și proteine.

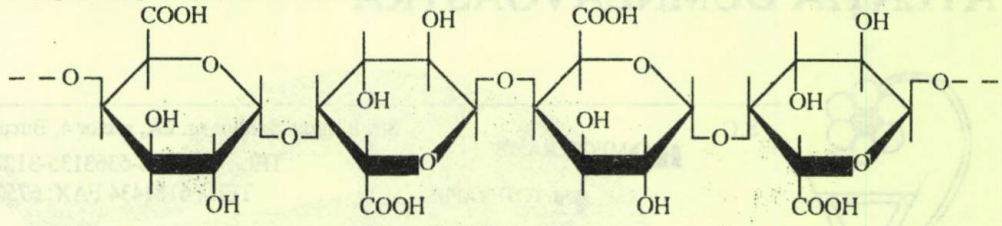
Conținutul ridicat în acești compuși determină posibilitatea de utilizare a anghinarei la obținerea "fibrelor alimentare dietetice" care îmbogățesc hrana în "substanțe de balast și substanțe biologic active. La modă în țările occidentale, folosite în prevenirea și tratamentul "bolilor civilizației industriale" fibrele alimentare accelerează tranzitul intestinal, măresc cantitatea de apă reținută prin formarea unui bol alimentar gelatinos, care permite adsorbția și eliminarea substanțelor nocive, inclusiv a agenților cancerigeni, și influențează pozitiv eliberarea hormonilor gastro intestinali, modificând favorabil funcția secretorie a pancreasului [2]. Toate aceste proprietăți fac din anghinară un simultan medicament - aliment ideal.

Determinări enzimo gravimetrice [3,4] au permis pentru frunzele de anghinară, stabilirea "conținutului total de fibre alimentare" și de "fibre alimentare solubile", primul situându-se între 45-50%.

Numeroase indicații de literatură [3-5] menționează, conținutul ridicat al frunzelor de anghinară în material celulozic (în mod deosebit cicluri glucozice și arabinozice), în zaharuri neutre, arabino galactani, în hemiceluloze și pectine.

Înrudite cu zaharurile, pectinele sunt poliuronide simple care formează, prin hidroliză, acizi uronici de diferite

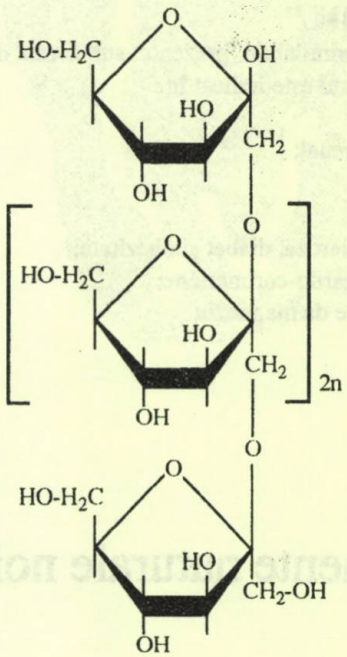
tipuri. Componenta principală a lor, acidul petic, o polizaharidă de "schelet" este prezentată în cele ce urmează:



Acidul pectic

Pectinele extrase din anghinară au fost de asemenea studiate prin cromatografie de excluzie de înaltă performanță, cu indice de refracție diferențial [5]. Determinări de viscozitate intrinsecă, de greutate moleculară și raze giratorii, au condus la concluzia, că materiile pectice se găsesc sub formă de agregate moleculare tetraedice[5-8].

Inulina o polizaharidă a D-fructozei este de asemenea prezentă în anghinara [9].



Metode fizico-chimice confirmă pentru inulină o structură D-fructo-furazonică cu inele furazonice legate prin legături 1-2 s glicozidice

Inulina hidrolizează ușor în soluții slab acide dând fructoză. Utilizarea sa în fabricarea zahărului și a alcoolului de fermentație prezintă interes.

Există date de literatură [10] privind valorificarea reziduurilor din culturile de anghinară, ca biomasa pentru obținerea alcoolului de fermentație, fiind indicate randamente variind între 0,13 și 6,4 %.

Valoarea nutritivă ridicată a anghinarei este confirmată și de alte lucrări pe baza unor determinări, de N, zaharuri, aminoacizi și cenușă [11].

Utilizarea bracteelor de anghinară ca o sursă de proteine a fost de asemenea menționată [12]. A fost stabilită o valoare 4-5% total proteine, în cadrul căreia conținutul în fenilalanină tirosina, histidină, alanină, glicină și serină este mai ridicat decât cel al caseinei din brânzeturi[12]. Adaosul acestor proteine în biscuiți îmbunătățește calitățile organoleptice ale lor [12].

În afara numeroșilor compuși menționați, în anghinară este prezentă o matrice de oligoelemente printre care se menționează, de obicei, pe lângă calciu, magneziu, potasiu, sodiu, fier, zinc și mangan [13] cupru [14], molibden [15] crom[16] și seleniu [17-20]. Importanța acestor elemente în organism, ca și corelarea principiilor active din anghinară cu proprietățile farmacologice vor fi prezentate în numărul următor al revistei.

Bibliografie

1. MANEA,L., Rev. Chim. (București), **46**, nr.2, 1995
2. BRAD,S., colecția VITAL - Bioprotecția, **13**, 1995, p.4
3. VALENDORF,N., J.Food Compos. Anal. **6**, nr.3, 1993, p.203
4. ROSADO,J., J.Food Compos. Anal., **6**, nr.3, 1993, p.205
5. FISCHEMAN,M., Carbohydr.Res, **215**, nr.1, 1991, p.215
6. FISCHEMAN,M., Carbohydr.Res, **215**, nr.1, 1991, p. 91
7. FISCHEMAN,M., Carbohydr.Res, **218**, nr.3, 1991, p.104
8. FISCHEMAN,M., Carbohydr.Res, **15**, nr.1, 1991, p.89
9. MAGYAR,D., Elmez. Ip., **43**, nr.1, 1989, p.9
10. ALBERT,A., -monogr. (INIA) - 47 Symp. Alcool Energy 123, Chem Abstr, **102**, 134913 h
11. ABUSALEM, F., Egypt.J.Food.Sci., **43**, 1989, p.324
12. MOHARAM,I., J.Agr. Res., **4**, 1981, p.273
13. FRESENIUS,J., Anal.Chem., **342**, nr.4, 1992, p.452
14. GUARDIA,M., Talanta, **40**, nr.11, 1993, p.1603
15. MARTINEZ-VIDAL,J., Analyst (Londra), **115**, nr.3, 1990, p.329
16. MUELLER, A., Naturwissenschaften, **75**, nr.3, 1988, p.155
17. FLEMING,G., Comm.Eur. Commun (REP) EUR 1983-8022 Chem.Abstr., **99**, 174796g
18. SIMMONOV.M., J.Food. Compos, Anal., **90**, nr.4, 1988, p.285
19. ZAFIROPOLOUS, J.Food Sci., **S2**, nr.3, 1987, p.817
20. HERRERO, L., Anal. Bromat., **139**, nr.1, 1987, p.133

LILIANA MANEA

CORNEL JORDACHE

Reconcilierea datelor şi detectarea erorilor de măsurare în domeniul proceselor chimice

C.Z.: 66. 012. 1

An important way to improve the quality of the information contained in the industrial measurements is the data reconciliation and gross errors identification.

The paper presents comparatively the main algorithms used in this domain, revealing both their merits and shortcomings. Some considerations on their practical applicability, directly resulted from the author's experience, are also presented

Într-o instalaţie chimică modernă, multe variabile ca de exemplu debite, temperaturi, presiuni, compoziţii etc., sunt în mod curent măsurate pentru a fi folosite în controlul proceselor, optimizare cu date directe de proces, sau evaluarea productivităţii. Din nefericire, măsurătorile de proces sunt deseori alterate de erori de măsură, de prelucrare a semnalului original şi de transmisie. Două tipuri de erori sunt asociate cu datele de proces: erori întâmplătoare şi erori sistematice. Erorile sistematice, cunoscute şi sub denumirea de "erori mari", sunt cauzate de evenimente neîntâmplătoare cum ar fi proasta calibrare şi proasta funcţionare a instrumentului de măsură, scurgeri de fluide sau depuneri de solide etc. şi crează în mod deosebit probleme pentru conducerea automată a procesului. Folosirea datelor eronate poate duce procesul într-o zonă neeconomică, sau, chiar mai rău, într-o regiune de operare periculoasă.

Pe de altă parte, nu toate variabilele de proces sunt măsurate, din motive economice sau tehnice. Valorile variabilelor nemăsurate şi parametrii necunoscuţi ai modelului sunt de obicei estimate pe baza măsurătorilor disponibile. Calitatea măsurătorilor influenţează în mod semnificativ acurateţea soluţiei în estimarea parametrilor.

Reconcilierea datelor este o tehnică, folosită în mod curent la ajustarea valorilor măsurate aşa încât să satisfacă bilanţurile de materiale şi energie pentru procesul chimic. În mod obişnuit, reconcilierea datelor este definită ca o problemă de estimare pe baza metodei celor mai mici pătrate. Soluţia ei reprezintă un set de date ajustate (ori reconciliate), care satisface modelul procesului şi restricţiile de operare şi furnizează o valoare minimă pentru funcţia obiectiv a celor mai mici pătrate. Valorile estimate pentru mărimile nemăsurate, care fac parte din modelul matematic al procesului, sunt de asemenea parte integrantă a soluţiei de reconciliere.

Procedeele de rezolvare a problemei de reconciliere se bazează pe presupunerea că toate erorile de măsură sunt întâmplătoare şi urmează o distribuţie normală (gaussiană). Dacă în datele de proces există erori sistematice, este necesar ca asemenea erori să fie detectate şi eliminate. Erorile sistematice semnificative duc adesea la o soluţie greşită şi deci neadmisibilă. O acţiune de corectare este cerută din partea personalului de întreţinere a instalaţiei ori de câte ori o eroare sistematică semnificativă este detectată şi confirmată.

O soluţie analitică pentru reconcilierea datelor a fost pentru prima dată obţinută de către Kuehn şi Davidson (1961) pe un bilanţ de materiale linear, la care toate variabilele erau considerate ca fiind

Dr. ing. CORNEL IORDACHE, Litwin Process Automation, Houston, S.U.A.

măsurate. Includerea variabilelor nemăsurate s-a făcut ceva mai târziu. Mah şi alţii (1976) au introdus o metodă grafică de a diviza o problemă de bilanţ de materiale lineară în două subprobleme: prima referitoare numai la reconcilierea variabilelor măsurate, iar a doua referitoare la estimarea variabilelor nemăsurabile. Soluţia, care s-a obţinut mai întâi pentru variabilele măsurate, este folosită pentru soluţionarea subproblemei cu variabile nemăsurate. Crowe şi alţii (1983) au folosit o matrice de proiecţie pentru a elimina variabilele nemăsurate dintr-un set de ecuaţii lineare sau linearizate şi astfel au redus problema la una cu toate variabilele măsurate.

Britt şi Luecke (1973) au dezvoltat o tehnică generală de reconciliere şi estimare a parametrilor pentru modele nelineare, pe baza multiplicatorilor Lagrange. Linearizarea succesivă iterativă a fost folosită pentru a reduce minimizarea unei funcţii obiectiv pătratice a unei probleme nelineare la cea a rezolvării unui sitem linear. Metoda lor a fost folosită de Stephenson şi Shewchuck (1986) în dezvoltarea unui program de reconciliere cu ajutorul unui simulator de proces bazat pe rezolvarea simultană a ecuaţiilor modelului matematic.

Swartz (1989) a aplicat o tehnică de descompunere similară cu cea a lui Crowe, dar a folosit o descompunere ortogonală (QR) a Jacobianului creat prin linearizarea succesivă a modelului nelinear pentru a elimina variabilele nemăsurate.

Metodele generale de optimizare neliniară sunt adesea folosite şi pentru rezolvarea problemei de reconciliere. Ele produc o estimare mai corectă, prin includerea de restricţii sub formă de inegalităţi, dar cer resurse de calcul mai rapide. Multe programe industriale pentru reconcilierea datelor directe de proces folosesc în mod curent programarea pătratică succesivă (SQP) sau metoda gradientului redus generalizat (GRG). O recenzie foarte bună a metodelor de programare neliniară pentru reconcilierea datelor a fost publicată de Ramamurti şi Bequette (1900). De asemenea, o descriere detaliată a acestor metode se găseşte într-o monografie publicată de Edgar şi Himmelblau (1988).

Datele de proces pentru sisteme lineare dinamice sunt în mod tipic reconciliate cu ajutorul filtrului Kalman sau a filtrului Kalman extins (Kalman, 1974; Stanley şi Mah, 1977; Myers şi Luecke, 1991). Filtrul Kalman, însă, nu poate lua în consideraţie restricţii sub formă de inegalităţi şi este imprecis pentru probleme nelineare. Reconcilierea dinamică a fost numai recent extinsă la probleme nelineare cu restricţii impuse de procesul tehnologic (egalităţi şi inegalităţi). Liebman şi alţii (1922) au convertit sistemul de ecuaţii algebrice şi diferenţiale ce descriu un model dinamic într-o problemă standard de programare neliniară (NLP), cu ajutorul colocaţiei ortogonale.

Teste statistice au fost dezvoltate pentru detectarea erorilor sistematice împreună cu reconcilierea datelor. O trecere în revistă şi analiză a acestor teste este furnizată de către Tamhane şi Mah (1985). Când probabilitatea de apariţie a erorilor sistematice pentru fiecare instrument este cunoscută din datele din trecut, metoda Bayesiană dezvoltată de Tamhane şi alţii (1988 a,b) oferă o identificare mai precisă a defecţiunii în instrumentaţie. Sisteme bazate pe informaţii anterioare (sisteme "expert") şi reţele neurale sunt folosite pe scară largă în ultimii ani pentru detectarea erorilor (Petti şi alţii, 1991; Venkatasubramanian şi Chan, 1989; Leonard şi Kramer, 1992).

Lucrarea de faţă prezintă o trecere în revistă a diferitelor procedee de reconciliere a datelor şi de detectare a erorilor sistematice utilizând teste statistice. Sunt analizate cele mai importante rezultate de cercetare în acest domeniu. Sunt de asemenea incluse anumite indicaţii pentru folosirea şi implementarea practică a diferitelor tehnici. Discuţia este limitată însă numai la metodele pentru procese staţionare, deoarece prezentarea metodelor pentru modele dinamice necesită un spaţiu mult mai mare.

Definiţia problemei de reconciliere a datelor

Problema de reconciliere a datelor poate fi formulată ca o problemă de minimizare a celor mai mici pătrate după cum urmează:

$$\min_{x,u} (x-y)^T \Sigma^{-1} (x-y) \tag{1}$$

aşa încât:

$$f(x,u) = 0 \tag{2}$$

$$g(x,u) \geq 0 \tag{3}$$

unde:

f este un vector de restricţii sub formă de egalităţi;
g - un vector de restricţii sub formă de inegalităţi;
Σ - o matrice de factori de ponderare;
u - un vector de variabile nemăsurate;
x - un vector de valori necunoscute ce urmează a fi estimate prin reconciliere;
y - un vector de valori măsurate din instalaţie.

Pentru a obţine o soluţie de reconciliere, este cerută o anumită supradeterminare. Aceasta înseamnă că trebuie să existe mai multe variabile măsurate decât minimul necesar pentru a rezolva sistemul de ecuaţii (2). În plus, locul de plasare a instrumentelor este şi el foarte important. Măsurătorile trebuiesc plasate aşa încât toate variabilele să fie determinabile, adică, fiecare variabilă (măsurată sau nemăsurată) să poată fi estimată pe baza setului rămas de măsurători. O anumită variabilă măsurată este supradeterminată dacă, în absenţa unei valori măsurate, este încă determinabilă. Ca rezultat al analizei de determinare şi supradeterminare a unui proces se pot enumera patru categorii de variabile:

1 - variabile măsurate determinabile (supradeterminate);
2 - variabile măsurate nedeterminabile;
3 - variabile nemăsurate determinabile;
4 - variabile nemăsurate nedeterminabile.

De exemplu, se presupune bilanţul de materiale şi căldură al unui amestecător continuu a două fluide:

$$\text{Bilanţul de materiale: } F_1 + F_2 - F_3 = 0 \quad (4)$$

$$\text{Bilanţul de căldură: } F_1H_1 + F_2H_2 - F_3H_3 = 0 \quad (5)$$

unde F_1 şi F_2 sunt debitele fluidelor de alimentare, iar F_3 este debitul produsului de amestecare.

H_1 şi H_2 sunt entalpiile fluidelor de alimentare (care depind de temperaturile de alimentare, T_1 şi respectiv T_2), iar H_3 este entalpia amestecului, care este în funcţie de temperatura amestecului, T_3. Dacă F_1, F_3 şi toate temperaturile sunt măsurate, toate variabilele măsurate sunt supradeterminate. De exemplu, dacă debitul F_3 devine nedisponibil, el poate fi determinat împreună cu F_2 din rezolvarea sistemului (4)-(5). Dacă însă toate temperaturile sunt egale, bilanţul de căldură (5) degenerează la bilanţul de materiale (4), iar F_3 devine nedeterminabilă. Aceeaşi clasificare este valabilă şi pentru F_1. Debitul nemăsurat F_2 este determinabil în cazul în care atât F_1 cât şi F_3 sunt măsurate, sau F_1 şi toate temperaturile sunt măsurate (şi neegale), dar devine nedeterminabil în cazul temperaturilor egale şi numai un debit (F_1 sau F_2) este disponibil.

Pentru un model mai complex, clasificarea variabilelor măsurate şi nemăsurate nu mai este chiar aşa vizibilă. Trebuiesc aplicate reguli mai complicate, ca cele stabilite de către Stanley şi Mah (1981 a,b) şi Kretsovalis şi Mah (1988 a,b).

O clasificare corectă duce la o formulare riguroasă a problemei de reconciliere. În soluţia problemei de reconciliere, măsurătorile pentru variabilele măsurate supradeterminate sunt ajustate, măsurătorile pentru variabilele măsurate nedeterminabile sunt practic neschimbate, valorile variabilelor nemăsurate determinabile sunt estimate pe baza măsurătorilor variabilelor măsurate, iar variabilele nemăsurate nedeterminabile rămân mai departe necunoscute. Deoarece variabilele nemăsurate nedeterminabile sunt implicate în soluţia problemei de reconciliere, ele trebuiesc eliminate complet, dacă e posibil. Aceasta se poate realiza prin cerinţa de a adăuga mai multe instrumente, sau prin adăugarea de ecuaţii noi la modelul matematic. Când nici una din aceste alternative nu este posibilă, ele trebuiesc fixate la valori estimate iniţial. Supradeterminarea variabilelor măsurate este cerută şi de procedeele de detectare a erorilor sistematice, pentru că o eroare într-o variabilă măsurată nedeterminabilă nu poate fi detectată.

Reconcilierea lineară

Presupunând o măsurătoare directă pentru fiecare variabilă, relaţia dintre valorile adevărate ale variabilelor x şi valorile lor măsurate y reprezintă o ecuaţie simplă;

$$y = x + \varepsilon \quad (6)$$

unde ε este un vector al erorilor de măsură întâmplătoare. În majoritatea metodelor de soluţionare pentru reconcilierea datelor, erorile întâmplătoare se presupun a urma o distribuţie normală (gaussiană), cu media nulă $E(\varepsilon) = 0$ şi cu o matrice de varianţă-covarianţă Σ. Dacă toate măsurătorile sunt independente

(necorelate), matricea Σ este diagonală;

$$\Sigma = \text{diag}\,(\sigma^2_1, \sigma^2_2, \ldots, \sigma^2_n) \tag{7}$$

unde σ_i este deviația standard a erorii de măsurătoare pentru variabila i. Deoarece deviația standard adevărată nu este cunoscută, o estimare se poate obține folosind un eșantion de date.

Formula de calcul pentru o asemenea estimare se găsește în orice manual de statistică. Dacă se presupune starea staționară și că toate variabilele sunt măsurate și legate printr-o relație lineară, problema de reconciliere a datelor devine:

$$\min_x (x-y)^T \Sigma^{-1}(x-y) \tag{8}$$

așa încât

$$Ax = c \tag{9}$$

O soluție analitică pentru această problemă se poate obține cu ușurință. Soluția, x^*, (Kuehn și Davidson, 1961; Mah și Tamhane, 1982) este de forma:

$$x^* = y - \Sigma A^T (A\Sigma A^T)^{-1}(Ay-c) \tag{10}$$

Dacă variabilele nemăsurate sunt, de asemenea, prezente, ecuația (9) ia forma:

$$A_1 x + A_2 u = d \tag{11}$$

Această problemă mai complexă poate fi descompusă în două subprobleme de dimensiuni mai mici: una similară cu problema anterioară cuprinzând numai variabilele măsurate, și alta cu variabile nemăsurate. Una din căile de a realiza această descompunere este de a folosi o matrice de proiecție P (Crowe și alții, 1993) așa încât

$$PA_2 = 0 \tag{12}$$

Premultiplicând sistemul (11) cu P, se obține

$$PA_1 x + PA_2 u = Pd \tag{13}$$

ori

$$Ax = c$$

unde $A = PA_1$ și $c = Pd$. Soluția acestei subprobleme este similară cu ecuația (10). Soluția celei de a doua subprobleme se obține prin substituția vectorului de valori reconciliate x^* în ecuația (13) și rezolvând pentru u. O soluție unică pentru u există numai dacă rangul matricei A_2 este egal cu rangul complet de coloană. De asemenea, pentru a obține o soluție de reconciliere nebanală (în care vectorul de ajustări x^*y nu este egal cu zero), rangul matricei A_2 trebuie să fie mai mic decât rangul de șir (Tamhane și Mah, 1985). Deoarece sistemul (13) nu este pătrat, o soluție unică pe baza metodei celor mai mici pătrate se poate obține dacă se impune minimizarea normei vectorului soluție u (Golub și Reinsch, 1970).

Swartz (1989) a urmat o cale diferită de decuplare a variabilelor nemăsurate de cele măsurate. O descompunere ortogonală (QR) a matricei A_2 a fost mai întâi efectuată după cum urmează:

$$A_2 = (Q_1 Q_2) \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{14}$$

unde Q este o matrice ortogonală și R_{11} este partea superioară triunghiulară a unei matrice nesingulare de dimensiunea r. Premultiplicând sistemul linear (13) cu $Q^T (=Q^{-1})$ se obține:

$$\begin{bmatrix} Q_1^T A_1 & R_{11} & R_{12} \\ Q_2^T A_1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_{11} \\ u_r \\ u_{m-r} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_1^T d \\ Q_2^T d \end{bmatrix} \tag{15}$$

unde m este numărul total al variabilelor nemăsurate. Sistemul de restricții pentru prima subproblemă devine:

$$Ax = c$$

unde $A = Q_2^T A_1$ și $c = Q_2^T d$. Soluția acestei subprobleme este din nou similară cu ecuația (10). Din aceeași

premultiplicare, primele r ecuații permit ca u_r să fie descris în mod explicit în termeni de alte variabile:

$$u_r = R_{11}^{-1}(Q_1^T d - Q_1^T A_1 x^* - R_{12} u_{m-r}) \tag{16}$$

Este de remarcat că toate variabilele în u_{m-r} sunt nedeterminabile și, prin urmare, valorile lor trebuiesc specificate înainte de estimarea vectorului u_r.

Reconcilierea neliniară

Majoritatea ecuațiilor, ce descriu procesele chimice, sunt nelineare. Metoda clasică de a rezolva problema de reconciliere neliniară cu restricții sub formă de egalități este cea cu ajutorul multiplicatorilor Lagrange (Britt și Luecke, 1973). Sistemul de restricții (2) este adăugat la funcția obiectiv prin înmulțire cu un vector λ de multiplicatori Lagrange. Funcția obiectiv devine:

$$L(x, u, \lambda) = \frac{1}{2}(x-y)^T \Sigma^{-1}(x-y) + \lambda^T f(x, u) \tag{17}$$

Problema de optimizare cu restricții descrisă de ecuațiile (1)-(2) a fost redusă la o problemă de optimizare fără restricții. Condițiile necesare pentru o soluție nu este necesară regula ce satisface condiția de minum a Lagrangianului (17), sunt:

$$\frac{\partial L}{\partial x} = 0; \qquad \frac{\partial L}{\partial u} = 0; \qquad \frac{\partial L}{\partial \lambda} = 0$$

ceea ce produce sistemul:

$$-\Sigma^{-1}(x-y) + J_x \lambda = 0 \tag{18}$$

$$J_u \lambda = 0 \tag{19}$$

$$f(x,u) = 0; \tag{20}$$

unde:

$$J_x = \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_k \tag{21}$$

$$J_u = \left.\frac{\partial f}{\partial u}\right|_k \tag{22}$$

sunt matricele Jacobiene conținând derivatele parțiale ale funcțiilor nelineare f în raport cu x și respectiv cu u. Este de remarcat că soluționarea pentru x, u și λ implică un procedeu numeric iterativ și J_x și J_u trebuiesc reevaluate la fiecare iterație k. Sistemul de ecuații normale (18)-(20) poate fi rezolvat pe un simulator cu ecuații simultane până ce se satisface criteriul de convergență. Soluția este un set de valori pentru x, u și λ ce satisface ecuațiile (18)-(20) și asigură valoarea minimă a funcției obiectiv (17). Includerea vectorului de multiplicatori Lagrange λ în soluție mărește dimensiunea problemei, care cere mai mult timp de calcul.

Două clase majore alternative de procedee de soluționare pentru reconcilierea neliniară au fost pe larg dezvoltate și folosite în ultimul deceniu: linearizarea succesivă și programarea neliniară.

Linearizarea succesivă (SL)

Cea mai simplă cale de a trata reconcilierea neliniară este de a lineariza restricțiile nelineare, prin urmare reducând problema la cazul linear, pentru care există o soluție analitică. O aproximație liniară pentru restricțiile nelineare $f(x,u)$ se poate obține din dezvoltarea Taylor a acestor funcții:

$$f(x,u) \approx f(x_k, u_k) + J_x(x-x_k) + J_u(u-u_k) = 0 \tag{23}$$

Problema de reconciliere devine:

$$\min_{x,u} (x-y)^T \Sigma^{-1}(x-y)$$

aşa încât:

$$J_x x + J_u u = c \tag{24}$$

unde

$$c = -f(x_k, u_k) + J_x x_k + J_u u_k . \tag{25}$$

iar J_x şi J_u sunt matricele Jacobiene definite de ecuaţiile (21) şi (22). Restricţiile sunt iniţial linearizate în jurul valorilor măsurate şi ale valorilor estimate iniţial pentru valorile nemăsurate Ca şi mai înainte, matricea de protecţie a lui Crowe sau descompunerea *QR* a lui Swartz se poate folosi pentru a separa soluţionarea pentru variabilele măsurate de cea pentru variabilele nemăsurate. Restricţiile nelineare sunt apoi în mod iterativ linearizate în jurul soluţiei intermediare până ce criteriul de convergenţă este atins (*linearizare succesivă*).

Matricele Jacobiene J_x şi J_u sunt reevaluate la fiecare iteraţie. Din acest motiv, calculul matricei de proiecţie sau descompunere *QR* trebuie să fie repetate înainte de fiecare iteraţie nouă. Dacă problema este foarte neliniară şi de o dimensiune foare mare, linearizarea succesivă devine foarte neeficientă. Knepper şi Gorman (1980) au aplicat teoria inversei generalizate pentru a rezolva subproblemele linearizate, şi, ca să reducă timpul de calcul, au folosit vechile derivate parţiale până ce s-a obţinut convergenţa sistemului de restricţii (metoda direcţiei constante). Acest procedeu, însă, este caracterizat de o convergenţă foarte lentă. Pai şi Fisher (1988) au propus o reevaluare a matricelor Jacobiene de tipul Broyden (Broyden, 1965) la fiecare iteraţie. Ei au folosit metoda matricei de protecţie a lui Crowe aplicată la un sistem de ecuaţii linearizate. Deşi foarte eficient pentru problemele de dimensiuni mai mici, această metodă nu a fost testată suficient de probleme de dimensiuni industriale.

Programarea neliniară (NLP)

Problema principală în linearizarea succesivă este incapacitatea de a trata restricţii sub formă de inegalităţi. În multe situaţii, în special când există erori sistematice deosebit de mari, o asemenea eroare este adesea distribuită şi asupra celorlalte variabile aparţinând aceleiaşi ecuaţii de bilanţ, ceea ce crează probleme în identificarea erorilor. Dacă nu există destulă supradeterminare, variabilele măsurate sau nemăsurate de mărime mai mică sunt modificate în mod semnificativ, ceea ce produce uneori o soluţie de neacceptat (de exemplu, debite cu valori negative, ori temperaturi cu valori extrem de mari). Din acest motiv, un procedeu care să poată forţa soluţia să satisfacă limite impuse asupra variabilelor şi alte restricţii de proces sub formă de inegalităţi, este foarte de dorit. Asemenea rezultate se pot obţine cu ajutorul tehnicilor de programare neliniară (*SQP* şi *GRG*).

Programarea neliniară este stabilă din punct de vedere numeric şi soluţia ei prezintă siguranţă. Din acest motiv, este folosită pe larg în reconcilierea datelor din procesele industriale. Asemenea metode produc cele mai bune rezultate când un model matematic riguros este folosit (Nair şi Jordache, 1990). Programarea neliniară permite o formulare completă a problemei de reconciliere, aşa cum a fost descrisă în ecuţiile (1)-(3). Restricţiile (3) pot fi limite ale variabilelor,

$$x_{\min} \le x \le x_{\max} \tag{26}$$

sau orice alte restricţii de proces, ca de exemplu, cerinţa de a nu exista încrucişări într-un profil de temperatură al unui schimbător de căldură.

Metoda programării pătratice succesive (SQP) implică soluţionarea unei subprobleme pătratice care se poate obţine din condiţiile Kuhn-Tucker de optimalitate pentru problema generală de optimizare (1)-(3). Această subproblemă se poate descrie sub forma:

$$\min_s \; s^T \nabla \phi(z) + \frac{1}{2} s^T B s$$

aşa încât:

$$\begin{aligned} f(z) + s^T \nabla f(z) &= 0 \\ g(z) + s^T \nabla g(z) &\le 0 \end{aligned} \tag{27}$$

unde:

s este direcţia de căutare (soluţia problemei pătratice);

z - vectorul variabilelor originale (x, u);

$\phi(z)$ - funcția obiectiv, $(x-y)^T\Sigma^{-1}(x-y)$;

B este o aproximație pentru Hessianul funcției Lagrangiene (17).

O căutare unidimensională în direcția s_k este efectuată la fiecare iterație k, așa încât noua valoare pentru z la iterația următoare este:

$$z_{k+1} = z_k + \alpha_k s_k \tag{28}$$

unde α_k este un parametru de lungime a pasului $z_k - z_{k-1}$

Metoda gradientului redus generalizat (GRG) urmărește menținerea admisibilității soluției la un subset de restricții lineare (set activ) și în același timp reducerea funcției obiectiv. Acest rezultat este obținut prin ajustarea variabilelor așa încât restricțiile active să fie satisfăcute la fiecare iterație. O dificultate majoră cu această metodă este modul de întoarcere la un punct admisibil, dacă soluția subproblemei cu restricții linearizate active devine inadimisibilă pentru restricțiile originale.

Algoritmul GRG separă variabilele în variabile dependente și variabile independente. Variabilele dependente sunt determinate pe baza variabilelor independente, așa încât funcția obiectiv devine funcție numai de variabile independente. Variabilele independente sunt mai departe împărțite în variabile cu valori între limite și variabile cu valori chiar la limită. O căutare liniară este efectuată pentru variabilele ale căror valori sunt între limite ("gradient redus"). Metoda iterativă a lui Newton este apoi folosită pentru a obține o soluție care să satisfacă restricțiile neliniare originale. Diferitele programe de calcul industriale diferă prin metoda de efectuare a căutării liniare, prin modul de reducere a funcției obiectiv și prin modul de întoarecere la un punct admisibil (Abadie, 1978; Lasdon și Warren, 1978).

Un studiu comparativ al performanței algoritmilor bazați pe *SL*, *SQP*, *GRG* a fost recent prezentat de către Remamurthi și Bequette (1990). Concluziile lor se pot prezenta pe scurt după cum urmează:

1. Linearizarea succesivă produce erori semnificative, în mod special în variabilele nemăsurate, pe când asemenea erori sunt mult mai mici, atât în variabilele măsurate, cât și în cele nemăsurate, în cazul folosirii unei metode *NLP*.

2. Timpul de calcul crește cu mărimea erorii de măsură pentru metoda *SL*, dar nu și pentru *SQP* sau *GRG*.

3. Timpul de calcul depinde foarte mult de acuratețea cerută pentru metoda *SL*, pe când metodele *SQP* și *GRG* sunt mult mai insenzitive la gradul de acuratețe.

4. Algoritmii *NLP* sunt mai eficienți și mai siguri pentru probleme cu grad înalt de neliniaritate. Metoda *SQP* este mai eficientă, pe când metoda *GRG* este mult mai sigură.

Prin urmare, programarea neliniară oferă o performanță superioară. Linearizarea succesivă poate prezenta siguranță numai în următoarele situații: restricții lineare sau cel mult bilineare (cum ar fi bilanțuri de materiale parțiale, pe component), probleme fără restricții de tip inegalitate (de obicei acceptabile când valorile inițiale atât pentru variabilele măsurate, cât și pentru valorile nemăsurate nu sunt prea departe de soluția optimă), și în general probleme de dimensiuni mai mici.

Detectarea și identificarea erorilor sistematice

Prezența erorilor sistematice violează baza statistică a reconcilierii datelor pe baza celor mai mici pătrate, care cere ca să fie prezente numai erori întâmplătoare. O eroare sistematică într-o anumită măsurătoare va cauza ajustări și în alte variabile măsurate. Variabilele nemăsurate pot fi și mai mult alterate, așa încât soluția finală poate fi neacceptabilă. Din aceste motive, orice eroare sistematică trebuie identificată și înlăturată.

Cele mai obișnuite tehnici pentru detectarea erorilor sistematice sunt bazate pe testarea unei ipoteze statistice. În cazul de față, *ipoteza zero*, H_o, presupune că nu există nici o eroare sistematică, pe când *ipoteza alternativă*, H_1, presupune contrariul, adică există o eroare sistematică în cel puțin o măsurătoare. Modelul de măsurătoare, ecuația (6), poate fi modificat pentru a include și erori sistematice:

$$y = x + \varepsilon + \delta \tag{29}$$

unde δ este vectorul de erori sistematice. Sub ipoteza H_o, $\delta = 0$.

Rezultatul testării celor două ipoteze nu este întotdeauna perfect. De exemplu, testul statistic poate să declare că există erori sistematice, pe când, de fapt nu există nici o asemenea eroare (ipoteza H_o este adevărată). În acest caz se comite o *eroare de tipul I*. De asemenea, același test poate declara că nu există nici o eroare sistematică, pe când de fapt, există una sau mai multe asemenea erori (*eroare de tipul II*). De aceea, în conceperea unui test statistic, puterea (adică probabilitatea unei detectări corecte) trebuie

echilibrată cu probabilitatea de a comite o detectare falsă. Acest lucru se poate realiza prin selectarea unui anumit nivel de semnificație pentru testul statistic, după cum urmează.

Trei teste statistice de bază au fost dezvoltate și aplicate pe scară largă pentru detectarea erorilor sistematice.Primele două teste sunt bazate pe vectorul reziduurilor de bilanț *r*.

$$r = Ay - c \tag{30}$$

unde *A* și *c* conțin coeficienți proveniți de la restricțiile lineare sau linearizate. Dacă ε urmează o distribuție normală cu matricea de varianță-covarianță Σ, vectorul *r* urmează o distribuție normală multivariată cu valoarea medie egală cu zero și matricea de varianță-covarianță

$$R = \text{cov}(r) = A\Sigma A^T \tag{31}$$

Cantitatea $\gamma = r^T R^{-1} r$ este primul test statistic, cunoscut sun denumirea de *testul global* (Almasy and Sztano, 1975). Sub ipoteza H_o, testul global urmează o distribuție χ^2 cu ν grade de libertate, unde ν este rangul matricei *A* (presupusă a avea rang de șir complet). Dacă $\gamma > \chi^2_{\alpha,\nu}$ unde $\chi^2_{\alpha,\nu}$ este valoarea critică pentru testul χ^2 la nivelul ales de semnificație, α, atunci ipoteza H_o este respinsă și prezența unei erori sistematice este detectată. Testul global, însă, nu este capabil să specifice locul exact al erorilor. Scheme adiționale de identificare, de obicei pe bază de eliminare succesivă a variabilelor cu măsurători suspecte și testare repetată, sunt necesare în acest scop.

Un alt test statistic derivat pe baza vectorului *r* este:

$$\rho_i = \frac{|r_i|}{(R_{ii})^{1/2}} \tag{32}$$

cunoscut sub denumirea de *test nodal* sau *test pe restricție* (Mah și alții, 1976). Sub H_o, testul nodal urmează o distribuție standard normală, *N*(0,1). Dacă $\rho_i > Z_{\alpha/2}$ unde $Z_{\alpha/2}$ este valoarea critică pentru test la nivelul α de semnificație (pentru testul dublu), prezența unei erori sistematice în restricția (sau nodul) i este declarată. Deși testul nodal este capabil să identifice nodul care conține o eroare sistematică, el cere totuși o tehnică suplimentară de identificare a variabilei, ce conține eroarea. O altă problemă cu testul nodal este posibilitatea de anulare reciprocă a erorilor, care face mult mai dificilă localizarea erorilor sistematice. Problema devine și mai complexă în cazul existenței scurgerilor de material din nod.

Cel de-al treilea test statistic este bazat pe vectorul de ajustări,

$$a = y - x^* \tag{33}$$

care, sub H_o, urmează o distribuție normală multivariată. Tamhane (1982) a arătat că pentru o matrice Σ nediagonală, un vector de teste statistice cu putere maximă se poate obține premultiplicând a cu Σ^{-1} ceea ce duce la

$$d = \Sigma^{-1} a \tag{34}$$

Sub H_o, *d* urmează, de asemenea, o distribuție normală cu valoarea medie zero și matricea de varianță-covarianță

$$W = \text{cov}(d) = A^T (A\Sigma A^T)^{-1} A \tag{35}$$

Mah și Tamhane (1982) au propus următorul test statistic,

$$z_j = \frac{|d_j|}{(W_{jj})^{1/2}} \tag{36}$$

cunoscut sub numele de *test de măsurătoare*. Sub ipoteza H_o, z_j, de asemenea, urmează o distribuție standard normală, *N*(0,1). Dar spre deosebire de testele anterioare, testul de măsurătoare este direct asociat cu fiecare valoare măsurată, așa încât nici o tehnică specială de identificare nu este necesară. Dacă $z_j > Z_{\alpha/2}$ unde $Z_{\alpha/2}$ este valoarea critică pentru test la nivelul α de semnificație (pentru testul dublu), o eroare sistematică este declarată în măsurătoarea *j*. O analiză detaliată a performanței testului de măsurătoare a fost publicată de către Jordache și alții (1985).

Tamhane și Mah (1985) au efectuat o comparație a celor trei tipuri de teste statistice pentru restricții lineare și nelineare. Eliminarea succesivă a fost folosită pentru identificarea erorii în cazul testului global și al celui nodal. Testul de măsurătoare este cel mai eficace în detectarea erorilor adevărate, dar are

dezavantajul unei selectivități mici (erori sistematice sunt de asemenea declarate în măsurători fără nici o asemenea eroare). Numărul acestor false detectări depinde foarte mult de structura matricei de restricții *A*. Coloane identice sau proporționale în matricea *A*, create de obicei în cazul variabilelor legate de aceleași noduri (sau restricții), împiedică posibilitatea de identificare a unei erori sistematice în asemenea variabile. Pentru a îmbunătăți acuratețea în detectarea erorilor, o combinație de teste statistice a fost propusă (Serth și Heenan, 1986; Rosenberg și alții, 1987).

Când probabilitatea de defectare a instrumentelor este cunoscută din date anterioare, metoda Bayesiană oferă o identificare mai sigură a erorilor sistematice. Această informație poate fi inclusă într-un test de detectare pe baza teoremei Bayes cunoscută în statistică. Un asemenea test a fost dezvoltat și testat de către Tamhane, Mah și Jordache(1988 a,b) pentru procese staționare. Eficacitatea de detectare a erorilor sistematice cu acest test este foarte mare. Dezavantajul major însă este timpul excesiv de calcul pentru a selecționa combinația de măsurători având probabilitatea de erori sistematice cea mai mare.

Concluzii și instrucțiuni practice

Implementarea algoritmilor de reconciliere a datelor și de identificare a erorilor sistematice este un proces complicat. Chiar dacă cel care elaborează un asemenea program este satisfăcut cu performanța pe anumite probleme selectate, realitatea unei operații industriale poate oferi o varietate de situații care sunt greu de rezolvat. Un rezumat foarte bun al celor mai des întâlnite probleme în reconcilierea datelor se poate găsi în lucrarea prezentată de către Charpentier și alții (1991). Cele mai importante aspecte practice legate de tehnicile de reconciliere a datelor sunt următoarele:

1. Orice proces, ce folosește un sistem de reconciliere a datelor, trebuie să posede suficientă supradeterminare pentru a asigura o detectare corectă a erorilor sistematice. Instrumentație suplimentară este adesea necesară pentru a satisface nivelul de supradeterminare cerut. Deoarece adăugarea de instrumente noi este costisitoare, reconcilierea datelor nu poate fi singură justificată din punct de vedere economic. Controlul proceselor, modelarea și optimizarea continuă cu date directe de proces, sunt beneficiarii cei mai importanți ai unui sistem de reconciliere a datelor.

2. Întreținerea instrumentației trebuie să fie strâns legată de reconcilierea datelor. Instrumentele cu defecțiuni trebuiesc reparate sau înlocuite imediat ce o eroare sistematică este confirmată. Prezența erorilor necorectate duce la creșterea în timp a numărului de măsurători cu erori sistematice, ceea ce afectează în mod negativ performanța sistemului de reconciliere și detectare a erorilor.

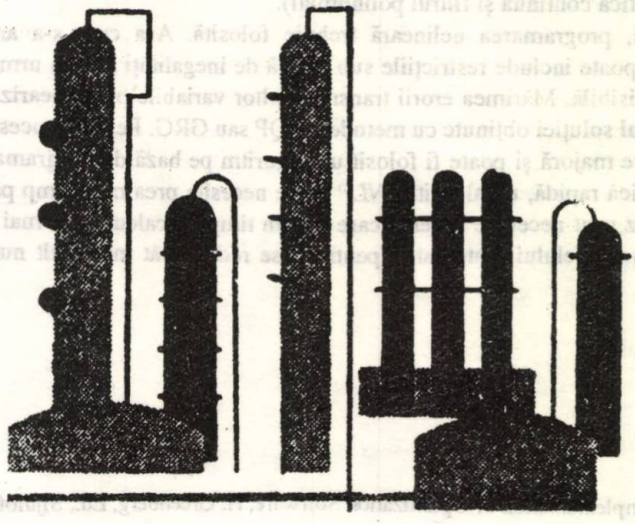
3. Pentru o performanță superioară se recomandă și reducerea mărimii erorilor întâmplătoare. Acest lucru se poate realiza prin filtrarea datelor de intrare. Dacă erorile întâmplătoare se suprapun unei schimbări a procesului (cazul dinamic), filtre speciale care să păstreze dinamica parametrilor de operare ai procesului, dar care să reducă mărimea erorilor întâmplătoare, sunt foarte necesare. Pentru a ajunge la un asemenea rezultat, Clinkscales și Jordache (1994) au folosit cu succes o combinație de filtre clasice (filtrul exponențial, media aritmetică continuă și filtrul polinomial).

4. Oricând posibil, programarea neliniară trebuie folosită. Așa cum s-a amintit mai înainte, linearizarea succesivă nu poate include restricțiile sub formă de inegalități și prin urmare nu pot produce întotdeauna o soluție admisibilă. Mărimea erorii transmise altor variabile prin linearizarea succesivă este mai mare decât cea în cazul soluției obținute cu metodele SQP sau GRG. Pentru procese staționare, durata de calcul nu este o limitare majoră și poate fi folosit un algoritm pe bază de programare neliniară. Dacă însă procesul are o dinamică rapidă, un algoritm *NLP* poate necesita prea mult timp până să se ajungă la convergență și în acest caz sunt necesare sisteme care cer un timp de calcul mult mai redus. Uneori este nevoie și de simplificarea modelului matematic, pentru a se reduce cât mai mult numărul de variabile nemăsurate.

Bibliografie

1. ABADIE, J., Design and Implementation of Optimization Software, H. Greenberg, Ed., Sijthoff and Noordhoff, Holland, 1978, p. 335
2. ALMASY, G.A., și SZTANO, T., Problems of Control and Information Theory, **4**, nr. 1, 1973, p. 57
3. BRITT, H.I. și LUECKE, R.H., Technometrics, **15**, nr. 2, 1973, p. 233

4. BROYDEN, C.G., Math. Comp., **19**, 1965, p. 577
5. CHARPENTIER, V., CHANG, L.J., SCHWENZER, G.M. şi BARDIN, M.C., " An On-line Data Reconciliation System for Crude and Vacuum Units", NPRA Computer Conference, Houston, Texas, 1991
6. CLINKSCALES, T. şi JORDACHE, C., "Hybrid, Digital Filtering Techniques for Process Data Noise Attenuation with Reduced Response Delay", AIChE Spring National Meeting, Atlanta, Georgia, 1994
7. CROWE, C.M., CAMPOS, Y.A.G. şi HRYMAK, A., AIChE J., **29**, nr. 6, 1993, p. 881
8. EDGAR, T.F. şi HIMMELBLAU, D.M., Optimization of Chemical Processes, McGraw-Hill, New York, 1988
9. GOLUB, G.H. şi REINSCH, C., Numer. Math., **14**, 1970, p. 403
10. JORDACHE, C., MAH, R.S.H. şi TAMHANE, A.C., AIChE J., **31**, 1985, p. 1187
11. KALMAN, R.E. şi BUCY, R.S., Trans. ASME J. Basic Engnf, **83**, 1961, p. 95
12. KNEPPER, J.C. şi GORMAN, J.W., AIChE J., **26**, 1980, p. 260
13. KRETSOVALIS, A. şi MAH, R.S.H., Computers Chem. Eng., **12**, 1988a, p. 671
14. KRETSOVALIS, A. şi MAH, R.S.H., Computers Chem. Eng., **12**, 1988b, p. 689
15. KUEHN, D.R. şi DAVIDSON, H., Chem. Eng. Progress, **57**, nr. 6, 1961, p. 44
16. LASDON, L.S. şi WAREN, A.D., Design and Implementation of Optimization Software, H. Greenberg, Ed., Sijthoff and Noordhoff, Holland, 1978, p. 335
17. LEONARD, J.A. şi KRAMER, M.A., IFAC Symp. on On-line Fault Detection and Supervision in the Chemical Process Industries, Newark, Delaware, 1992, p. 180
18. LIEBMAN, M.J., EDGAR T.F. şi LASDON, L.S., Computers Chem. Eng., **16**, nr. 10, 1992, p. 963
19. MAH, R.S.H, STANLEY, G.M. şi DOWNING, D.W., Ind. & EC Proc. Des. Dev., **15**, 1976, p. 175
20. MAH, R.S.H. şi TAMHANE, A.C., AIChE J., **28**, 1982, p. 828
21. MYERS, M.A. şi LUECKE, R.H., Computers Chem. Eng., **15**, nr. 12, 1991, p. 853
22. NAIR, P.K.şi JORDACHE C., "On-line Reconciliation of Steady-State Process Plants Applying Rigorous Model-based Reconciliation", AIChE Spring National Meeting, Orlando, Florida, 1990
23. PAI, D. şi FISHER, G., AIChE J., **34**, nr. 5, 1988, p. 873
24. PETTI, T.F., KLEIN, J. şi DHURJATI, P.S., AIChE J., **36**, 1991, p. 565
25. RAMAMURTHI, Y. şi BEQUETTE, B.W., "Data Reconciliation of Systems with Unmeasured Variables Using Nonlinear Programming Techniques", AIChE Spring National Meeting, Orlando, Florida, 1990
26. ROSENBERG, J., MAH, R.S.H. şi JORDACHE, C., Ind. & EC Proc. Des. Dev., **26**, 1987, p. 555
27. SERTH, R.W. şi HEENAN, W.A., AIChE J., **32**, 1986, p. 733
28. STANLEY, G.M. şi MAH, R.S.H., AIChE J., **23**, nr. 5, 1977, p. 642
29. STEPHENSON, G.R. şi SHEWCHUCK, C.F., AIChE J., **32**, nr. 2, 1986, p. 247
30. SWARTZ, C.L.E., "Data Reconciliation for Generalized Flowsheet Applications", American Chemical Society National Meeting, Dallas, TX, 1989
31. TAMHANE, A.C., Biometrika, **69**, nr. 2, 1982, p. 488
32. TAMHANE, A.C. şi MAH, R.S.H., Technometrics, **27**, nr. 4, 1985, p. 409
33. TAMHANE, A.C., JORDACHE, C. şi MAH, R.S.H., Chemometrics and Intel. Lab. Sys., **4**, 1988a, p. 33
34. TAMHANE, A.C., JORDACHE, C. şi MAH, R.S.H., Chemometrcs and Intel. Lab. Sys., **4**, 1988b, p. 131
35. VENKATASUBRAMANIAN, V. şi CHAN, K., AIChE J., **35**, 1989, p. 1993



TIBERIU DANCIU
GRIGORE BOZGA

Optimizarea regimului tranzitoriu al reactorului continuu cu amestecare perfectă, utilizând metode de calcul variațional de ordinul doi

Dedicăm această lucrare memoriei regretatului nostru profesor Raul Mihail, care ne-a fost și ne va rămâne, exemplu de profesionalism, putere de muncă și deschidere științifică.

C.Z.: 66. 023

A comparison between two optimal control algorithms is presented. The algorithms are based on variational calculus of first order (gradient) and second order (curvature), respectively. By their application on a CSTR the better performance of the second order algorithm is evidenced.

Problema tranziției optime apare în operațiile de pornire, oprire, schimbare a punctului nominal de operare sau în cele de reglare a reactorului (menținerea acestuia într-un punct de operare impus). Fiind în directă legătură cu operarea utilajului și deci cu conducerea procesului, aceste probleme sunt adesea denumite probleme de conducere optimală.

Există mai multe metode utilizabile în soluționarea acestor probleme: metode derivate din calculul variațional, metode derivate din principiul programării dinamice și respectiv metode de căutare directă [1, 2].

Algoritmii derivați din principiul programării dinamice, deși avantajoși mai ales din punctul de vedere al tratării restricțiilor asupra variabilelor de stare și de comandă, prezintă dezavantajul unei dependențe foarte accentuate a necesarului de memorie de numărul variabilelor de stare.

Pe de altă parte, metodele de căutare directă, deși atractive datorită simplității matematice, prezintă un caracter empiric și dezavantajul dependenței totale a calității rezultatului de modul de abordare și de domeniul explorat în căutarea soluției.

Aceste rațiuni au determinat larga utilizare a metodelor de calcul variațional, mai ales a principiului maximului al lui Pontriaghin. Aplicarea acestor metode pentru rezolvarea problemelor neliniare a dus la formularea unor algoritmi iterativi de calcul numeric, bazați pe aproximarea variației criteriului de performanță prin dezvoltări de ordinul unu sau doi. Metoda, care se bazează pe dezvoltarea de ordinul unu, este cunoscută sub denumirea de "metoda primei variaționale", iar cea care se bazează pe dezvoltarea de ordinul doi, "metoda celei de-a doua variaționale" [3]. Ambele metode au fost particularizate într-un număr destul de mare de algoritmi [4-7]. Foarte larg utilizați sunt algoritmii bazați pe dezvoltări de ordinul unu, în care comanda optimă se obține în urma unor deplasări pe direcția gradientului hamiltonianului. Convergența acestora este în general mai bună în primele iterații și mai slabă în vecinătatea punctului de extrem. O convergență relativ bună în regiunea extremului o au algoritmii derivați din metodele de calcul variațional de ordinul doi care, pe lângă gradient, iau în considerație și curbura hipersuprafeței ce reprezintă funcționala supusă extremizării. Deși ecuațiile, ce exprimă condițiile de optim, sunt sensibil mai complicate decât în cazul metodei de ordinul unu (și în consecință volumul de calcule este mai mare), metodele de calcul variațional de ordinul doi sunt utile atunci când se dorește o localizare foarte exactă a extremului criteriului de performanță.

Ing. TIBERIU DANCIU și conf. dr. ing. GRIGORE BOZGA, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

Obiectivul lucrării de față îl constituie prezentarea principiului metodei de ordinul doi comparativ cu cea de ordinul unu și aplicarea acesteia pentru cazul unui reactor continuu cu amestecare perfectă (R). Sunt subliniate detalii de calcul și particularități ale acestei metode.

Algoritmul celei de-a doua variaționale

Algoritmul primei variaționale și algoritmul celei de-a doua variaționale sunt prezentate în paralel, pentru comparație. Sistemul condus evoluează în timp conform ecuației (vectoriale) diferențiale de stare:

$$\dot{X}(t) = F[X(t), U(t)]; \qquad X(t_0) \text{ cunoscut} \tag{1}$$

Asupra sistemului se acționează prin comanda U; obiectivul conducerii optimale este deplasarea sistemului din punctul inițial $X(t_0)$ în punctul de funcționare dorit (de obicei staționar X^S) pe o traiectorie optimă, adică în condițiile minimizării funcționalei (numită criteriu sau indice de performanță):

$$i = \int_{t_0}^{t_f} j[X(t), U(t)]\,dt \tag{2}$$

în care $[t_0, t_f]$ este intervalul de reglare (impus), integrandul j având adesea o formă pătratică în abateri (de tip suma celor mai mici pătrate):

$$j = X^T X + U^T U \tag{3}$$

Pentru simplitate, se consideră că ecuația (1) este scrisă direct în abateri (adică $X^S = 0$).

În concluzie, se caută comanda $U(t)$ care asigură revenirea sistemului (1) din $X(t_0)$ în $X^S = 0$ în intervalul $[t_0, t_f]$ minimizând expresia lui i din (2). În metodele de calcul variațional criteriul de optimizare se amendează cu funcții de penalitate ponderate cu un vector adjunct $Z(t)$ (multiplicatori Lagrange):

$$i^* = \int_{t_0}^{t_f} [j(X, U) + Z^T (F - \dot{X})]\,dt \tag{4}$$

Așadar, i^* este noua funcțională ce trebuie minimizată, din condiția de minimizare obținându-se $U(t)$. Conform principiului maximului (Pontriaghin), minimizarea lui i^* din (4) este simultană cu minimizarea funcționalei h (Hamiltonian):

$$h(X, U, Z) = j(X, U) + Z^T F \tag{5}$$

adică este realizată de același $U(t)$. Condițiile de minim, în cazul în care nu există restricții asupra comenzilor, sunt:

$$h_U = 0 \tag{6}$$

$$h_{UU} > 0 \tag{7}$$

Datorită nelinearității ecuației de stare (1), obținerea comenzii optime $U(t)$ nu se poate face decât iterativ, pornind de la un $U^{(0)}(t)$ ales (sau impus); algoritmii de calcul variațional se bazează pe evaluarea efectelor unor modificări (variații) ale comenzilor de tipul:

$$\delta U^{(k)} = U^{(k+1)} - U^{(k)} \tag{8}$$

asupra indicelui de performanță modificat i^*.

Dacă în expresiile variațiilor indicelui de performanță modificat se reține numai termenii lineari (gradientul funcției), avem de-a face cu un algoritm de ordinul unu; dacă însă se reține și cei pătratici (care dau curbura funcției), algoritmul este de ordinul doi. Astfel, pentru algoritmul de ordinul unu modificarea comenzii de la o iterație la alta se efectuează pe direcția gradientului funcționalei hamiltoniene:

$$\delta U^{(k)} = -\varepsilon\, G^{(k)} \tag{9}$$

unde $G^{(k)} = h_U{}^{(k)}$. Calculul gradientului presupune evaluarea prealabilă a variabilelor adjuncte Z, utilizând ecuația diferențială adjunctă:

$$\dot{Z} = -j_X - F_X{}^T Z \tag{10}$$

care, pentru problema formulată mai sus, este caracterizată de condiția finală:

$$Z(t_f) = 0 \tag{11}$$

În relația (9) pasul de deplasare pe direcția gradientului trebuie să fie suficient de mic pentru a menține în limite suficient de mici influența termenilor neglijați în dezvoltările Taylor. Acest obiectiv se atinge utilizând coeficientul ε, care poate fi constant (la o valoare convenabilă) sau ajustabil, după diverse reguli [4]. Algoritmul de ordinul doi duce la relații mai complicate:

$$\delta U^{(k)} = -\varepsilon L^{-1(k)} (G + F_U{}^T Q)^{(k)} - (L^{-1} M)^{(k)} \delta X^{(k)} \tag{12}$$

unde $L^{(k)} = h_{UU}{}^{(k)}$, $M^{(k)} = h_{UX}{}^{(k)} + F_U{}^T P^{(k)}$ și $P = Z_X$. Se observă apariția abaterii δX în relația de calcul pentru δU; cum, pe de altă parte, aflarea lui δX presupune δU cunoscut, rezultă că relația (12) trebuie evaluată simultan cu relația (1). În cazul în care se dorește evitarea evaluării simultane, se poate eventual modifica relația (12) în sensul înlocuirii lui $\delta X^{(k)}$ cu $\delta X^{(k-1)}$. De asemenea, se constată apariția de variabile adjuncte suplimentare față de metoda de ordinul unu, variabile care necesită ecuații adjuncte corespunzătoare:

$$\dot{P} = -h_{XY} - (PF_Y + F_Y{}^T P) + NM \tag{13}$$

unde: $N = M^T L^{-1}$ și

$$Q = NG + NF_U{}^T Q - F_X Q \tag{14}$$

care, la rândul lor, au condițiile finale:

$$P(t_f) = 0 \tag{15}$$

și, respectiv,

$$Q(t_f) = 0 \tag{16}$$

Deci, dacă la algoritmul de ordinul unu numărul de variabile adjuncte este egal cu numărul de variabile de stare, în cazul algoritmului de ordinul doi numărul de variabile adjuncte este dat de relația:

$$n_{adj} = \frac{n}{2}(n+5) \tag{17}$$

din care se observă că n_{adj} poate ajunge la valori prohibitive pentru valori mari ale lui n.

Etapele unei scheme generale de calcul iterativ al comenzilor optime sunt următoarele:

a. Se alege o evoluție de start a comenzii $U^{(0)}(t)$, cu t în intervalul $[t_0, t_f]$. Se inițializează un indice al iterațiilor, $k = 0$;

b. Se integrează în sens direct ($t_0 \rightarrow t_f$) ecuația (1) și se memorează valorile $X^{(k)}(t)$ obținute;

c. Se calculează $i^{(k)}$ din (2);

d. Se integrează în sens invers ($t_f \rightarrow t_0$) ecuația (10) pentru metoda de ordinul unu, respectiv ecuațiile (10), (13) și (14) pentru metoda de ordinul doi, obținând valorile variabilelor adjuncte $Z^{(k)}(t)$ și, eventual, $Q^{(k)}(t)$ și $P^{(k)}(t)$;

e. Se calculează corecția $\delta U^{(k)}(t)$ cu relația (9), respectiv (12); la prima iterație, în cazul relației (12), se introduce o valoare de start pentru $\delta X^{(k-1)}$ (eventual nulă);

f. Se corectează U cu relația (8); la prima iterație se continuă cu punctul b. La următoarele iterații se aplică un criteriu de convergență asupra indicelui de performanță:

$$\frac{\left| i^{(k+1)} - i^{(k)} \right|}{i^{(k)}} < \beta \tag{18}$$

unde β se alege suficient de mic. Dacă acest criteriu nu este satisfăcut, se continuă cu punctul b.

Deoarece algoritmul de ordinul doi este foarte sensibil și diverge cu ușurință când punctul de plecare este mai îndepărtat de optim, s-au imaginat scheme de cuplare a lui, fie cu algoritmul de ordinul unu [4], fie cu alte metode, cum ar fi căutarea directă. În astfel de situații, primele iterații utilizează algoritmul de ordinul unu sau metoda de căutare directă pentru atingerea regiunii optimului după care se continuă cu algoritmul de ordinul doi.

Aplicație la reactorul continuu cu amestecare perfectă

Pentru ilustrarea algoritmilor descriși se consideră problema reglării reactorului continuu cu amestecare perfectă (R) în cazul reacției singulare de ordinul unu. Reacția este considerată exotermă

($\Delta H_R < 0$), fără variație de volum și ireversibilă. Expresia vitezei de consumare a reactantului este de forma:

$$v_R = ky = k_0 y \exp\left(-\frac{E_{ac}}{R\theta}\right) \tag{19}$$

Evoluția în timp a procesului este descrisă de ecuațiile diferențiale de bilanț termic și masic:

$$V\rho c_p \frac{d\theta}{d\tau} = D_V \rho c_p (\theta_0 - \theta) - VY^* - V\Delta H_R v_R \tag{20}$$

unde ρ și c_p sunt constante, iar $Y^* = Y^*(D_{Va}, \theta_{ai}, \theta_{ac}, \theta)$;

$$V\frac{dy}{d\tau} = D_V(y_0 - y) - Vv_R \tag{21}$$

Problema care se pune este menținerea funcționării în punctul $y = y^S$ și $\theta = \theta^S$ prin intermediul debitului de agent termic D_{Va}, considerat drept variabilă de comandă. Pentru simplificare, se trece la variabile adimensionale utilizând definițiile: $\tau_S = \frac{V}{D_V}$; $t = \frac{\tau}{\tau_S}$; $\xi = \frac{y}{y_0}$; $\eta = \frac{\theta}{\Delta\theta_{ad}}$; $\Delta\theta_{ad} = \frac{(-\Delta H_R) y_0}{\rho c_p}$

Cu aceste notații sistemul ecuațiilor de bilanț (20-21) devine:

$$\dot{\eta} = \eta_0 - \eta - Y(\eta) + W(\eta, \xi) \tag{22}$$

$$\dot{\xi} = 1 - \xi - W(\eta, \xi) \tag{23}$$

unde $Y(\eta) = \frac{\tau_S Y^*}{y_0(-\Delta H_R)}$, iar $W(\eta, \xi) = \frac{\tau_S v_R}{y_0}$. În continuare, trebuie să apară explicit în termenul de transfer mărimea de comandă (în cazul de față D_{Va}). Se consideră că:

$$Y^* = K_T \sigma_T (\theta - \bar{\theta}_a) \tag{24}$$

unde $\sigma_T = \frac{S_T}{V}$, iar $\bar{\theta}_a = \frac{\theta_{ai} + \theta_{ae}}{2}$. În ce privește K_T, se consideră că, din formula generală:

$$\frac{1}{K_T} = \frac{1}{\alpha} + \sum_j \frac{\lambda_j}{\gamma_j} + \frac{1}{\alpha_a} \tag{25}$$

toți termenii sunt neglijabili în raport cu primul ($K_T \approx \alpha$).

În majoritatea relațiilor criteriale, $\alpha = A\, Re^{0,8}$, deci apare o dependență de forma: $\alpha = A^* D_{Va}^{0,8}$. După rearanjări, din (24) rezultă:

$$Y(\eta) = a\left(\frac{D_{Va}}{D_V}\right)^{0,8} (\eta - \eta_a) \tag{26}$$

Pe de altă parte, considerând încălzirea agentului termic pe baza căldurii preluate se poate scrie:

$$Y(\eta) = b\left(\frac{D_{Va}}{D_V}\right)^{0,8} (\bar{\eta}_a - \eta_{ai}) \tag{27}$$

Din egalarea relațiilor (26) și (27) se elimină $\bar{\eta}_a$:

$$Y(\eta) = \frac{ab\left(\frac{D_{Va}}{D_V}\right)(\eta - \eta_{ai})}{a + b\left(\frac{D_{Va}}{D_V}\right)^{0,2}} \tag{28}$$

unde: $a = \frac{\overset{*}{A}S_T}{D_V^{0,2}\rho c_P}$ şi $b = \frac{2\rho_a c_{Pa}}{\rho c_P}$.

În relaţia (28) a apărut explicit mărimea de comandă $u_1 = \frac{D_{Va}}{D_V}$ în forma redusă pentru coerenţă cu exprimările din sistemul (22-23). Aris şi Amundson [8] consideră o problemă de reglare după abatere de tip proporţional pe domeniul cuprins între $D_{Va} = 0$ (debit nul) şi un maxim (saturaţie) - regimul nominal (staţionar) corespunzând exact centrului acestui interval. În continuare, termenul de transfer $Y(\eta)$ se dezvoltă introducând relaţia de proporţionalitate :

$$\eta = B\left(\frac{D_{Va}}{D_V}\right) \tag{29}$$

şi se linearizează prin dezvoltare în serie Taylor în jurul punctului de funcţionare staţionar, după care devine :

$$Y(\eta) = (u_1^S + B^*(\eta - \eta^S))(\eta - \eta_{ai}) \tag{30}$$

unde

$$B^* = Bab\frac{a + 0,8b\left(\frac{D_{Va}}{D_V}\right)^{0,2}}{\left[a + b\left(\frac{D_{Va}}{D_V}\right)^{0,2}\right]^2} \tag{31}$$

Pentru simplitate se consideră $u_1^S = 1$ (deci $u_1^{sat} = 2$); atribuind parametrilor din model, valorile: $V = 50$ l; $D_V = 50$ l/min; $E_{ac} = 20$ kcal/mol; $k_0 = \exp(25)\text{min}^{-1}$; $\Delta\theta_{ad} = 200$grd; $\theta_0 = \theta_{ai} = 350$K şi $R = 2$ cal/mol•gdr, pentru sistemul (22-23) se obţine soluţia staţionară: $\eta^S = 1$; $\xi^S = 0,5$. Rescrierea sistemului în abateri de la punctul staţionar:

$$T = \eta - \eta^S \tag{32}$$

$$C = \xi - \xi^S \tag{33}$$

$$U = u_1 - u_1^S \tag{34}$$

unde $u_1 = u_1^S + B^*(\eta - \eta^S)$, duce la:

$$\dot{x}_1 = \dot{T} = -(T + 0,25)(U + 2) + (C + 0,5)\exp\left(\frac{25T}{T+2}\right) = f_1 \tag{35}$$

$$\dot{x}_2 = \dot{C} = 1 - (C + 0,5)\left[1 + \exp\left(\frac{25T}{T+2}\right)\right] = f_2 \tag{36}$$

Condiţiile limită considerate sunt: $\tau_0 = 0$s; $\tau_f = 46,8$s; $\theta(\tau_0) = 410$K; $y(\tau_0) = 0,5$mol/l. Indicele de performanţă are forma pătratică (3), in care pentru ponderarea contribuţiei variabilei de comandă U, se introduce coeficientul r :

$$j = T^2 + C^2 + rU^2 \tag{37}$$

unde $r \approx 1/B^* = 0,1$. Particularizarea algoritmilor de calcul descrişi anterior pentru sistemul (35-36) necesită evaluarea derivatelor parţiale din expresiile (10), (13) şi (14). Astfel, j_X are componentele $\frac{\partial j}{\partial T} = 2T$ şi $\frac{\partial j}{\partial C} = 2C$, iar jacobianul F_X conţine

$$\frac{\partial f_1}{\partial T} = -(U + 2) + (C + 0,5)\frac{50}{(T+2)^2}\exp\left(\frac{25T}{T+2}\right); \quad \frac{\partial f_1}{\partial C} = \exp\left(\frac{25T}{T+2}\right);$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial T} = -(C + 0,5)\frac{50}{(T+2)^2}\exp\left(\frac{25T}{T+2}\right) \quad \text{şi} \quad \frac{\partial f_2}{\partial C} = -1 - \exp\left(\frac{25T}{T+2}\right).$$

Cu aceste dezvoltări, ecuația (10) conduce la următoarele expresii (scalare):

$$\dot{z}_1 = -2T + (U+2)\,z_1 + (z_2 - z_1)\,(C+0,5)\,\frac{50}{(T+2)^2}\exp\left(\frac{25T}{T+2}\right) \tag{38}$$

$$\dot{z}_2 = -2C + z_2 + (z_2 - z_1)\exp\left(\frac{25T}{T+2}\right) \tag{39}$$

Alte derivate parțiale necesare sunt: $j_U = 2rU$, $\frac{\partial f_1}{\partial U} = -(T+0,25)$, și $\frac{\partial f_2}{\partial U} = 0$. Expresia completă a corecției pentru algoritmul de ordinul unu este:

$$G = 2rU - (T+0,25)z_1 \tag{40}$$

Pentru algoritmul de ordinul doi mai trebuie specificate: $L = 2r$, matricea hessiană $j_{xx} = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$; pentru calculul lui h_{xx} sunt necesare și derivatele parțiale de ordinul doi:

$$\frac{\partial^2 f_1}{\partial T^2} = (C+0,5)\left(\frac{2500}{(T+2)^4} - \frac{100}{(T+2)^3}\right)\exp\left(\frac{25T}{T+2}\right) = -\frac{\partial^2 f_2}{\partial T^2};$$

$$\frac{\partial^2 f_1}{\partial T \partial C} = \frac{50}{(T+2)^2}\exp\left(\frac{25T}{T+2}\right) = -\frac{\partial^2 f_2}{\partial T \partial C} \text{ și } \frac{\partial^2 f_1}{\partial C^2} = 0;$$

se observă că $\frac{\partial^2 f_1}{\partial X^2} = -\frac{\partial^2 f_2}{\partial X^2}$; în sfârșit $h_{UX} = G_X$ are componentele: $\frac{\partial G}{\partial T} = -z_1$ și $\frac{\partial G}{\partial C} = 0$.

Sunt posibile acum calculele matricelor variaționale N și M, precum și înlocuirea lor în ecuațiile diferențiale adjuncte (13) și (14). În formă scalară, aceste relații se prezintă astfel:

$$\dot{p}_{11} = -2 + (z_2 - z_1)\left(\frac{2500}{(T+2)^4} - \frac{100}{(T+2)^3}\right)(C+0,5)\exp\left(\frac{25T}{T+2}\right) + 2p_{11}(U+2) +$$

$$+ 2(p_{21} - p_{11})\,(C+0,5)\,\frac{50}{(T+2)^2}\exp\left(\frac{25T}{T+2}\right) + \frac{1}{2r}\left[z_1 + p_{11}(T+0,25)\right]^2 \tag{41}$$

$$\dot{p}_{12} = \dot{p}_{21} = \left[(z_2 - z_1) + (p_{22} - p_{12})\,(C+0,5)\right]\frac{50}{(T+2)^2}\exp\left(\frac{25T}{T+2}\right) + p_{12}(U+3) +$$

$$+ (p_{12} - p_{11})\exp\left(\frac{25T}{T+2}\right) + \frac{1}{2r}p_{12}(T+0,25)\left[z_1 + p_{11}(T+0,25)\right] \tag{42}$$

$$\dot{p}_{22} = -2 + 2(p_{22} - p_{12})\exp\left(\frac{25T}{T+2}\right) + 2p_{22} + \frac{1}{2r}p_{12}^2(T+0,25)^2 \tag{43}$$

$$\dot{q}_1 = -\frac{1}{2r}\left[z_1 + p_{11}(T+0,25)\right]\left[2rU - (z_1 + q_1)\,(T+0,25)\right] + q_1(U+2) -$$

$$- q_2\exp\left(\frac{25T}{T+2}\right) - q_1(C+0,5)\,\frac{50}{(T+2)^2}\exp\left(\frac{25T}{T+2}\right) \tag{44}$$

$$\dot{q}_2 = -\frac{1}{2r}p_{12}(T+0,25)\left[2rU - (z_1 + q_1)\,(T+0,25)\right] + q_2\left[1 + \exp\left(\frac{25T}{T+2}\right)\right] +$$

$$+ q_1(C+0,5)\,\frac{50}{(T+2)^2}\exp\left(\frac{25T}{T+2}\right) \tag{45}$$

Formula de calcul a corecției (12) devine relația iterativă:

$$\delta U^{(k)} = -\varepsilon U^{(k)} + \frac{\varepsilon}{2r}(z_1^{(k)} - q_1^{(k)})(T^{(k)} + 0,25) + \frac{1}{2r}p_{12}^{(k)}(T^{(k)} + 0,25)(C^{(k)} - C^{(k-1)}) + \quad (46)$$

$$+ \frac{1}{2r}\left[z_1^{(k)} + p_{11}^{(k)}(T^{(k)} + 0,25)\right](T^{(k)} - T^{(k-1)}); \quad k = 1, 2, \ldots$$

Rezultate și concluzii

Pentru soluționarea problemei de reglare a reactorului R definită anterior s-a elaborat un program de calcul, în care sunt incluse atât metoda de ordinul unu, cât și metoda de ordinul doi. Integrarea numerică a ecuațiilor de stare și adjuncte (38-39) și (41-45) s-a efectuat cu metoda Runge-Kutta de ordinul IV cu pas constant. După mai multe încercări s-a ales un pas de 0,6s. Pentru calculul integralei din definiția indicelui de performanță (2 și 37) s-a utilizat metoda numerică Simpson, utilizând același pas (0,6s). Pentru compararea performanțelor celor doi algoritmi se alege profilul inițial al comenzii din [4] - suficient de aproape de optim pentru ca algoritmul de ordinul doi să fie convergent. Ponderea ε (constantă) a fost fixată la 0,25. Mai trebuie semnalat că s-a lucrat cu valoarea 0,001 pentru β. Cu aceste considerente, performanțele celor doi algoritmi sunt redate grafic în figura 1. Este evidentă performanța superioară a algoritmului de ordinul doi, timpul de calcul aferent unei iterații nefiind prea mult afectat de algoritmul folosit, mai ales când algoritmul de ordinul unu funționează cu pondere ε ajustabilă [4] - aici ea a fost menținută constantă. În figura 2 sunt prezentate evoluțiile comenzii optime (obținute prin metoda de ordinul doi) în prezența și, respectiv, în absența restricțiilor. De remarcat că în absența restricțiilor se obține o valoare cu 30% mai mică pentru criteriul de performanță, deci așa după cum este de așteptat, limitarea superioară a comenzii diminuează performanțele reglării. Se poate aprecia că profilul optim spre care tinde comanda în lipsa restricțiilor este aproximabil prin expresia:

$$u_1 = \exp\left(1 - \frac{t}{t_f}\right) \quad (47)$$

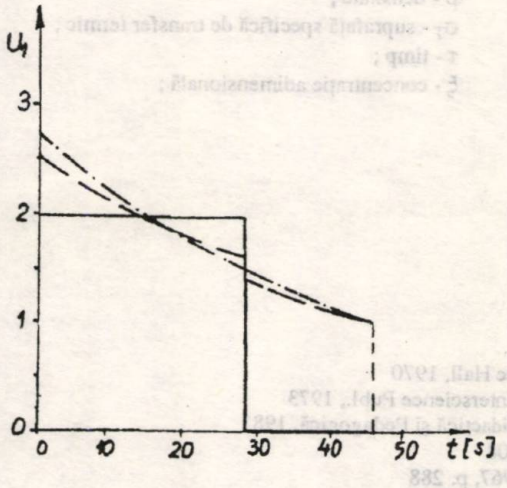


Fig. 1. Comenzile inițială și optimă: (—) inițială; (- - -) optimizată cu algoritmul de ordinul unu, după 120 de iterații; (- • -) optimizată cu algoritmul de ordinul doi, după 25 de iterații

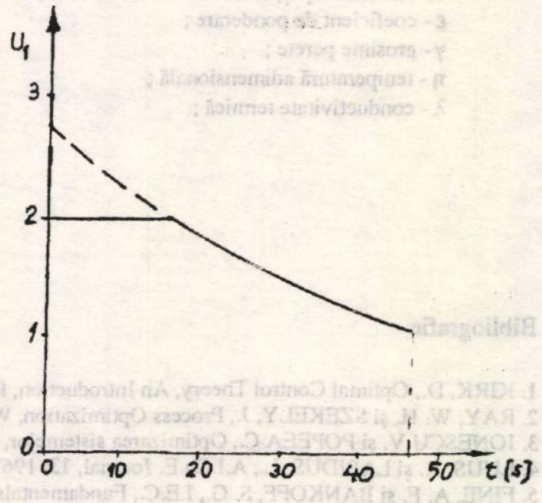


Fig. 2. Profil optim pentru comandă: (—) cu restricții (limitare superioară); (- - -) fără restricții

Notații:

a, b, A, B- constante ;
c_p - căldură specifică la presiune constantă ;
D_V - debit volumetric ;
D_{Va} - debit agent termic ;
E_{ac} - energie de activare ;
h_{UU} - derivată parțială de ordinul doi a lui h în raport cu U (matrice simetrică) ;
k - constantă de viteză ;
k_0 - factor preexponențial ;
K_T- coeficient total de transfer termic ;
m - număr variabile de comandă ;
n - număr variabile de stare ;
t - timpul (adimensional) ;
R - constanta gazelor perfecte ;
Re - criteriul Reynolds ;
T - abatere de temperatură ;
$U(m \times 1)$ - vector de comandă ;
V - volum de reactie ;
$X(n \times 1)$- vector de stare ;
y - concentrație molară a reactantului de referință ;
ΔH_R- entalpie de reacție;

Indici superiori:

r - reglare ;
sat - saturație ;
S - staționar ;
T - transpus ;

Indici inferiori:

0 - inițial ;
a - agent termic ;
ad - adiabatic ;

Litere grecești:

α - coeficient parțial de transfer termic ;
ε - coeficient de ponderare ;
γ - grosime perete ;
η - temperatură adimensională ;
λ - conductivitate termică ;
θ - temperatură absolută ;
ρ - densitate ;
σ_T - suprafață specifică de transfer termic ;
τ - timp ;
ξ - concentrație adimensională ;

Bibliografie

1. KIRK, D., Optimal Control Theory, An Introduction, Prentice Hall, 1970
2. RAY, W. H. și SZEKELY, J., Process Optimization, Wiley Interscience Publ., 1973
3. IONESCU V. și POPEEA C., Optimizarea sistemelor, Ed. Didactică și Pedagogică, 1981
4. LUUS, R. și LAPIDUS, L., A.I.Ch.E. Journal, **13**, 1967, p. 108
5. FINE, A. F. și BANKOFF, S. G., I.E.C., Fundamentals, **6**, 1967, p. 288
6. PADMANABHAN, L. și BANKOFF, S. G., Automatica, **8**, 1972, p. 65
7. MAYNE, D., Int. J. Control, **3**, 1966, p. 85
8. ARIS, R. și AMUNDSON, N., C.E.S., **7**, 1958, p. 121

ALEXANDRU WOINAROSCHY

Analogii biologice ale rețelelor neurale artificiale

C.Z.: 573. 6

The artificial neural networks (ANN) are more frequently involved in various fields, chemical engineering included - where they proved their usefulness in a wide range of process modelling and management applications.
The paper presents several personal considerations of the author, about the structural and functional analogies between the ANN and the central nervous system. Both their limitations and extensions posibilities, for raising the ANN performances, are presented.

Un proces, care este cunoscut din punct de vedere cantitativ, poate fi stăpânit și exploatat conform scopului urmărit. Caracterizarea cantitativă a fenomenelor se realizează prin intermediul modelelor. Modelarea a pătruns în toate ramurile de activitate, dar această dezvoltare a adus cu sine, uneori, o fetișizare, o serie de divagații și pierderi din vedere a scopului original; s-au construit modele de dragul modelării în sine, atribuindu-se o aură de validitate în unele situații când nu era cazul.

Îndepărtarea de scopurile pragmatice inițiale ale modelării a fost în general oprită în ultimii ani; o contribuție remarcabilă în această direcție o are politica editorială a celor mai importante reviste de specialitate de a admite doar excepțional lucrări pur teoretice, fără suport experimental, sau lucrări pur experimentale, fără o tratare teoretică către modelare a respectivelor rezultate. Se reconsideră astfel rolul modelării ca o parte importantă, dar numai o parte, a procesului cunoașterii.

În raport cu împărțirea modelelor în teoretice și empirice rețelele neurale artificiale (RNA) sunt modele ce fac parte din cea de-a doua categorie. Însă, spre deosebire de modelele empirice tradiționale, cum ar fi de exemplu cele de regresie, RNA prezintă o serie de caracteristici și performanțe proprii: paralelismul, capacitățile de adaptare și generalizare, folosirea memoriei distribuite, dar și disfuncții, ca de exemplu imposibilitatea explicării rezultatelor. Aceste proprietăți își au originea în mare parte în analogiile structurale și funcționale ale RNA cu sistemul nervos central.

Respectivele analogii, ce vor fi analizate critic, trebuie din capul locului tratate având în vedere o importantă restricție: aceea a cantității care modifică calitatea. Astfel, creierul uman având 150 000 neuroni/m^2 și o suprafață medie de aproximativ 200 000 mm^2 conține circa $3 \cdot 10^{10}$ neuroni, interconectați prin circa 10^{15} conexiuni sinapsice, ceea ce corespunde unor resurse de memorie și procesare a informației incomparabile față de cele mai mari supercalculatoare realizate până în prezent. Diferențele sunt și mai șocante în domeniul vitezelor de procesare a informației: astfel, în timp ce creierul uman realizează 10^{16} interconexiuni într-o secundă, un supercalculator 10^8 interconexiuni/s., iar un PC doar 10^4 interconexiuni/s.

Aceste uriașe diferențe cantitative constituie momentan o barieră, care nu trebuie pierdută în nici un moment din vedere în încercările de a crea modele bazate pe analogii cu creierul uman.

Analogii structurale

Principala analogie strucurală între RNA și sistemul nervos central o constituie alcătuirea ambelor cantități din neuroni și conexiuni interneuronale.

Neuronul natural (fig.1) este constituit din trei părți: corpul celular, dendritele și axonul.

Prof.dr.ing. ALEXANDRU WOINAROSCHY, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Inginerie Chimică

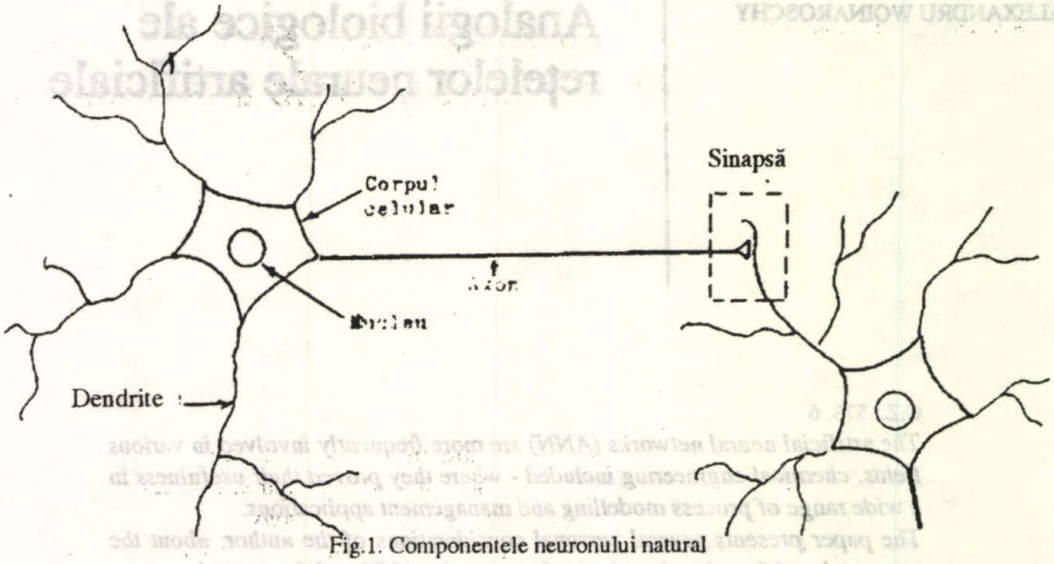


Fig.1. Componentele neuronului natural

Corpul celular conține nucleul neuronului și printr-o serie de transformări biochimice sintetizează enzimele și alte molecule necesare vieții neuronului. Forma sa depinde de poziția pe care o ocupă în creier, în majoritatea cazurilor fiind piramidală sau sferică, cu un diametru de câțiva neuroni. Neuronul este înconjurat de o structură arborescentă de extensii filiforme denumite dendrite, ce constituie principalii receptori ai semnalelor de intrare în neuron.

Semnalele emise de neuron sunt transmise prin axon (sau fibra nervoasă). Axonul diferă de dendrite prin dimensiuni și prin proprietățile membranei sale externe. În timp ce lungimea dendritelor este de ordinul zecilor de microni, lungimea axonului variază de la un milimetru la câțiva metri.

Neuronii naturali sunt interconectați într-un aranjament spațial complex, ce formează sistemul nervos central. Așa cum este expus și în figura 1, interconexiunile neuronale se fac prin intermediul sinapselor, care de regulă corespund unei conexiuni axon-dendrită, dar există și sinapse între două dendrite, între un axon și un corp celular sau între doi axoni. Deși rolul sinapselor este esențial în comunicarea dintre două celule nervoase, ele nu sunt o conexiune directă între acestea. Existența unui spațiu sinapsic, care separă neuronii interconectați, necesită ca transmiterea semnalului prin respectivul spațiu să se facă prin intermediul unor transportori chimici de semnal, generați de axon și receptați de dendrite.

Considerând deci preponderentă conexiunea sinapsică axon-dendrită, sensul fluxului nervos este: neuron → axon → sinapsă→ dendrită → neuron.

Propagarea respectivelor impulsuri se face prin intermediul unor "pompe ionice", bazate pe diferența de potențial dintre ionii de sodiu și cei de potasiu. Viteza medie de transmitere a impulsului electrochimic nervos este de 25 m/s, ceea ce pare extrem de lent în raport cu performanțele generale de viteză ale sistemului nervos central și chiar în raport cu viteza circuitelor electronice.

În corespondență cu această structură naturală complex interconectată de neuroni, RNA constau la rândul lor din neuroni artificiali interconectați fie total (rețele autoasociative), fie parțial (rețele heteroasociative), în timp ce creierul uman pare a fi o combinație de rețele autoasociative și heteroasociative. Simularea cu ajutorul RNA se face în majoritatea cazurilor prin mijloace software. Există însă și RNA realizate înformă hardware, precum și (foarte rar) combinații de soft și hard.

Conexiunilor interneurale din RNA li se atașează, în scopul caracterizării intensității respective legături, coeficienți de pondere cu valoare constantă sau variabilă.

Analogii funcționale

O simplă schemă de funcționare a neuronului natural (fig.2) este aceea conform căreia el însumează semnalele de natură bioelectrică provenite de la dendrite, procesează semnalul însumat și transmite respectivul rezultat prin axon către alți neuroni.

Conform modelului clasic de procesare a semnalului însumat, dacă acesta depășește o anumită valoare, neuronul emite un semnal răspuns, iar dacă intrarea totală este mai mică decât pragul de excitare, neuronul rămâne inactiv.

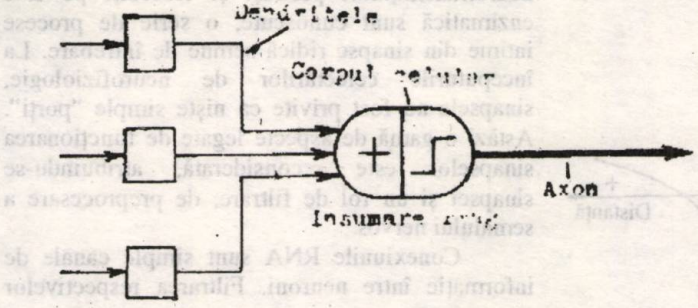


Fig.2. Modelul neuronului natural

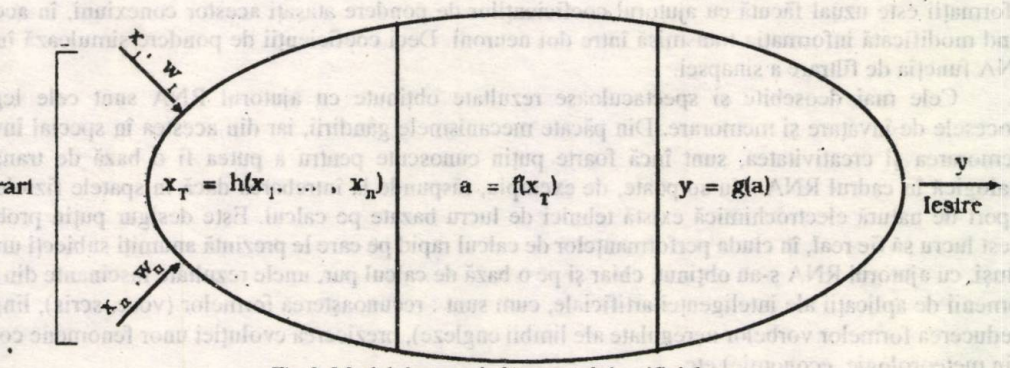


Fig.3. Modelul general al neuronului artificial

Acest model este implementat în majoritatea tipurilor de RNA. Astfel, prin contribuția a diferiți autori s-a ajuns la următorul model general al neuronului artificial (fig.3), definit prin următoarele cinci elemente:

- natura intrărilor x_i, i=1 ...n, în neuron;
- funcția h de intrare, respectiv preprocesarea intrărilor x_i afectate de ponderile w_i ale conexiunilor respective;
- funcția f de activare (sau de stare), ce determină starea internă a neuronului pe baza valorii preprocesate x_T a intrărilor;
- funcția g de ieșire, ce determină răspunsul y al neuronuluiv în raport cu starea sa de activare a;
- natura ieșirii y din neuron.

Intrările în neuronul artificial pot fi binare cu valorile -1, +1 sau 0,1 sau pot fi continue, respectiv numere reale, din considerente de calcul având valori normalizate, sau mai bine în domeniul [-0,9; +0,9]. Drept funcții de intrare sunt utilizate, cel mai frecvent, funcțiile de tip boolean pentru intrări binare și funcțiile lineare sau afine pentru intrări continue.

Funcția de activare este fie funcție binară cu prag (funcția Heaviside sau funcția semn), funcții lineare cu prag, cu trepte multiple, precum și cele de tip sigmoid, frecvent folosite.

Funcția de ieșire este uzual funcția identitate, în care caz ieșirea din neuron este identică cu nivelul său de activare.

Diferența de bază operațională a neuronului natural (electrochimică) și cea a celui artificial (de calcul) implică o importantă deosebire funcțională constând în reacția mult mai subtilă, mai nuanțată a neuronului natural.

În scopul creșterii performanțelor neuronului artificial este probabil benefică introducerea în modelul acestuia a funcțiilor multiple de intrare, activare și ieșire cu posibilitatea selectării lor logice.

În cadrul RNA actuale, spre deosebire de cele naturale, nu se întâlnesc neuroni specializați (cu excepția RNA tip Kohonen cu "răspunsuri localizate"). De aici ideea că formarea unor RNA compuse din tipuri diferite de neuroni, înțelegând prin aceasta modele și funcții diferite, reprezintă o cale de îmbunătățire a performanțelor RNA.

Se cunosc din neurofiziologie influențele reciproce, care există între stările de activare a anumitor zone din creier. Aceste influențe reciproce sunt reprezentate uzual cu ajutorul funcției "sombrero" (fig.4), cu următoarea interpretare: până la o anumită distanță activitatea unui neuron are efect excitant asupra neuronilor vecini, apoi o acțiune de inhibare, iar la o distanță mai mare influența devine neglijabilă.

Acest aspect a fost implementat cu succes în RNA tip Kohonen, fapt care, alături de specializarea neuronilor, a făcut ca acest tip de rețele să conțină analogii biologice mai extinse, ceea ce s-a concretizat printr-o serie de aplicații reușite în domeniul recunoașterii formelor.

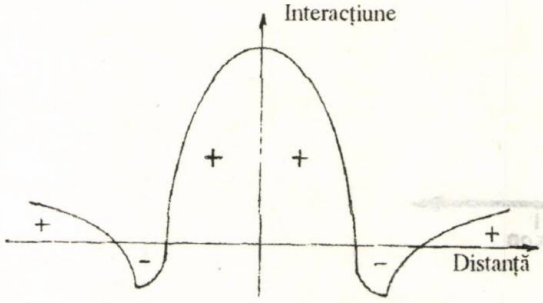


Fig.4. Funcţia "sombrero"

Chiar dacă procesele esenţiale bazate pe neurotransmiţători produşi şi resorbiţi pe cale enzimatică sunt cunoscute, o serie de procese intime din sinapse ridică semne de întrebare. La începuturile cercetărilor de neurofiziologie, sinapsele au fost privite ca nişte simple "porţi". Astăzi o gamă de aspecte legate de funcţionarea sinapselor este reconsiderată, atribuindu-se sinapsei şi un rol de filtrare, de preprocesare a semalului nervos.

Conexiunile RNA sunt simple canale de informaţie între neuroni. Filtrarea respectivelor informaţii este uzual făcută cu ajutorul coeficienţilor de pondere ataşaţi acestor conexiuni, în acest mod fiind modificată informaţia transmisă între doi neuroni. Deci coeficienţii de pondere simulează în cadrul RNA funcţia de filtrare a sinapsei.

Cele mai deosebite şi spectaculoase rezultate obţinute cu ajutorul RNA sunt cele legate de procesele de învăţare şi memorare. Din păcate mecanismele gândirii, iar din acestea în special învăţarea, memorarea şi creativitatea, sunt încă foarte puţin cunoscute pentru a putea fi o bază de transpunere analogică în cadrul RNA. Nu se poate, de exemplu, răspunde la întrebarea dacă în spatele fiziologiei cu suport de natură electrochimică există tehnici de lucru bazate pe calcul. Este desigur puţin probabil ca acest lucru să fie real, în ciuda performanţelor de calcul rapid pe care le prezintă anumiţi subiecţi umani. Şi totuşi, cu ajutorul RNA s-au obţinut, chiar şi pe o bază de calcul pur, unele rezultate fascinante din diferite domenii de aplicaţii ale inteligenţei artificiale, cum sunt : recunoaşterea formelor (voce, scris), lingvistică (deducerea formelor vorbelor neregulate ale limbii engleze), prezicerea evoluţiei unor fenomene complexe (din meteorologie, economie) etc.

Este, de asemenea, remarcabilă stabilirea în urma cercetărilor din domeniul neurofiziologiei a importanţei viselor şi uitării în procesele de restructurare şi păstrare a informaţiei. Desigur, nu poate fi pusă problema implementării viselor în cadrul RNA ! Dar uitarea, sub forma unei "purje" de informaţie, poate duce la eliminarea erorilor, a cunoştinţelor incorecte din procesul de învăţare. Acest lucru a şi fost realizat, prin implementarea "uitării parţiale" în cadrul RNA tip Hopfield.

Memorizarea cu ajutorul RNA reprezintă o cucerire majoră în domeniul prelucrării informaţiei: cresc enorm capacităţile de stocare şi utilizare a datelor, fiabilitatea acestora, posibilitatea procesării unor noţiuni vagi etc. O creştere a performanţelor RNA în aceste direcţii pe baza exploatării unor analogii biologice este momentan incertă datorită marilor necunoscute din domeniul memoriei naturale. Nu se poate răspunde încă la întrebarea esenţială dacă există sau nu analogii între memoria genetică şi cea dobândită. Lămurirea acestor probleme este necesară folosirii respectivelor analogii în cadrul sistemelor artificiale.

Cercetările recente electrochimice au descifrat în mare parte modul de evoluţie a sistemului nervos central, care urmează un program ereditar : la naştere creierul este format dintr-o reţea de neuroni cu un set complet de interconexiuni, cu moduri de funcţionare proprii fiecărei clase de neuroni şi cu potenţiale sinaptice definite. Toate aceste elemente sunt sub control genetic,. Pe parcursul vietii individului, unele din conexiunile neuronale dispar, altele se întăresc şi se stabilizează mai mult sau mai puţin reversibil, sub acţiunea programelor genetice şi a informaţiilor primite din exterior. Evoluţia RNA în cursul proceselor de învăţare este analoagă cu cea naturală, rolul programelor genetice aparţinând algoritmilor de învăţare. Descifrarea respectivelor programe genetice poate, de asemenea, constitui o bază utilă de analogii în direcţia creşterii performanţelor algoritmilor actuali, destul de elementari, de învăţare.

Concluzii

Prezentând analogii mai apropiate sau mai îndepărtate de realitatea biologică, RNA sun momentan în particular instrumente valoroase de modelare, iar în general de prelucrare a informaţiei. Deşi ca performanţe sunt încă departe de corespondentele lor naturale, RNA au reuşit o primă implementare în tehnica de calcul a analogiei fenomenelor, apreciată a fi o componentă esenţială a creativităţii. Creşterea continuă a performanţelor calculatoarelor, dar mai ales dezvoltarea accesului la arhitectura hard paralelă, va crea perspective deosebite pentru RNA.

Bibliografie

1. BĂLĂCEANU, C. şi NICOLAU,E., "Personalitatea umană - o interpretare cibernetică", Ed.Junimea, Iaşi, 1972
2. WASSERMAN,P.D. "Neural Computing", Van Nostrand Reinhold, New-York, 1989
3. DAVALO,E. şi NAIM,P. "Neural Networks"", Macmillian Education, Londra, 1991

IOSIF NAGY
CONSTANTIN SPOITU

Polimerizarea stirenului în reactoare tubulare

Un caz de senzitivitate parametrică

Dintre cei ce nu mai sunt, doi oameni mi-au influenţat decisiv devenirea: tatăl meu, care mi-a sădit dorinţa de a şti, şi profesorul Mihail, care mi-a arătat ce-nseamnă să ştii.
(I. N.)

C.Z.: 547. 538. 141 : 66. 023

The possibility to achieve the styrene polymerization in a series of 3 tubular reactors was studied. The mathematical model adopted, based on the kinetic model Husain-Hamielec, takes into consideration the gell-effect and the reaction mixture density and viscosity variation along the reactor. The model simulation rendered evident a strong sensitivity of the reaction temperature to the thermal agent temperature variation.

În producţia de polistiren, unul din cei mai importanţi poliuneri, câştigă teren procedeele continue. O instalaţie pentru un asemenea procedeu, formată din trei reactoare tubulare legate în serie, este decrisă în [1]. Geometria reactoarelor şi parametrii de operare sunt prezentate în tabelul 1. Polimerizarea este iniţiată termic, iar căldura de polimerizare generată în fiecare reactor este preluată de câte o baie de ulei. În scopul îmbunătăţirii transferului termic, reactoarele sunt prevăzute cu agitatoare statice.

Datorită problemelor deosebite puse de operarea reactoarelor tubulare, a fost elaborat un model matematic pe baza căruia s-a simulat comportarea acestor reactoare. Pentru mecanismul şi cinetica reacţiei s-a adoptat modelul propus de Husain şi Hamielec [2].

Tabelul 1
CARACTERISTICI CONSTRUCTIVE ŞI DE OPERARE ALE REACTOARELOR

Tubul	1	2	3
d, mm	75	100	150
L, m	300	340	150
T_0, °C	120	150	177
X_M	0,25	0,50	0,75

Mecanism şi cinetică

Iniţierea termică decurge, conform acestui model, după o cinetică de ordinul 3, implicând un aduct Diels-Alder. Viteza de iniţiere, definită ca viteza de formare a radicalilor R_I are expresia:

$$v_i = 2k_i C_M^3 \qquad (1)$$

Ing. IOSIF NAGY, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială
Ing. CONSTANTIN SPOITU, Uzinele Chimice Române

Propagarea

$$R_r^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} R^{\bullet}_{r+1} \tag{2}$$

Terminarea (numai prin recombinare)

$$R_r^{\bullet} + R_s^{\bullet} \xrightarrow{k_t} P_{r+s} \tag{3}$$

Transferul de lanț cu monomerul

$$R_r^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{trm}} P_r + R^{\bullet}_1 \tag{4}$$

Conform ipotezei formării lanțurilor lungi, viteza de polimerizare va fi viteza de consum a monomerului în etapa de propagare:

$$v_p = k_p C_M [R^{\bullet}] \tag{5}$$

Aplicând ipoteza stării staționare concentrației totale de macroradicali:

$$v_i = k_t [R^{\bullet}]^2 \tag{6}$$

rezultă:

$$v_p = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} v_i^{1/2} C_M \tag{7}$$

sau, împreună cu (1):

$$v_p = k_p \sqrt{\frac{2k_i}{k_t}} C_M^{5/2} \tag{8}$$

Efectul de gel

În cazul polimerizării stirenului, constantele de terminare, de propagare și de transfer sunt controlate difuzional, control care se manifestă prin autoaccelerarea reacției de polimerizare la conversii ridicate (efect de gel). Acest control este corelat funcție de conversie cu următoarele relații empirice:

$$\frac{k_p}{\sqrt{k_t}} = \left(\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}\right)_{X_M=0} \exp(A_1 X_M + A_2 X_M^2 + A_3 X_M^3) \tag{9}$$

$$\frac{k_{trm}}{k_p} = \left(\frac{k_{trm}}{k_p}\right)_{X_M=0} + B_1 X_M \tag{10}$$

în care coeficienții A_1, A_2, A_3 și B_1 au următoarele expresii funcție de temperatură:

$$A_1 = 2{,}57 - 5{,}05 * 10^{-3}\, T$$
$$A_2 = 9{,}56 - 1{,}76 * 10^{-2}\, T$$
$$A_3 = -3{,}03 + 7{,}85 * 10^{-3}\, T$$
$$B_1 = -1{,}013 * 10^{-3} \lg\left(\frac{473{,}15 - T}{202{,}5}\right) \tag{11}$$

Modelul matematic

În conformitate cu [3,4], comportarea reactorului tubular de polimerizare poate fi descrisă suficient de bine cu un model ideal cu deplasare, care are și avantajul simplității. Variațiile conversiei, temperaturii și presiunii în lungul reactorului sunt descrise, în cadrul acestui model, de ecuațiile diferențiale (12)-(14).

$$\frac{dX_M}{dz} = \frac{1}{\dot{D}_{MM0}} v_p(X_M, T) \tag{12}$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{(-\Delta H_p) v_p(X_M, T)}{\dot{D}_m c_p} - \frac{4K_T}{d\dot{D}_m c_p}(T - T_a) \tag{13}$$

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{64 w^2 \rho}{Re 2d} \tag{14}$$

Caracterizarea calității polimerului se face prin masa moleculară medie numerică $\overline{M}_n = \frac{\mu_1}{\mu_0}$ și respectiv gravimetrică $\overline{M}_w = \frac{\mu_2}{\mu_1}$. Momentele distribuției care apar în formulele maselor medii se calculează cu relația (15) [5].

$$\frac{d\mu_k}{dz} = \frac{1}{2 w C_{M0}} M_0^k \left(\frac{\nu_i}{\delta C_M}\right)^2 (k+1)! \left(\frac{\delta C_M}{\sqrt{\nu_i}}\right)^{k+1} \tag{15}$$

unde

$$\delta = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}}; \qquad C_M = C_{M0} \frac{1 - X_M}{1 + \varepsilon X_M}; \qquad \varepsilon = \frac{\rho_M - \rho_P}{\rho_P}$$

Parametrii modelului

Parametrii cinetici sunt indicați în tabelul 2.

Coeficientul parțial de transfer termic în interiorul tubului se calculează cu relația (16):

$$\alpha_i = 4.364 \frac{\lambda}{d} \tag{16}$$

Viscozitatea amestecului de reacție se calculează cu relația (17) [6]:

$$\lg \eta = 17{,}66 - 0{,}311 \lg (1 + S) - 7{,}72 \lg T - 10{,}23m - 11{,}82m^2 - 11{,}2m^3 + 0{,}893 \lg \bar{r}_n \tag{17}$$

unde $m = \lg (1 - P_f)$

Densitățile monomerului și polimerului se calculează cu relațiile (18) :

$$\rho_M = 924 - 0{,}918 (T - 273{,}15) \text{ kg/m}^3 \tag{18}$$

$$\rho_P = 1084{,}8 - 0{,}605 (T - 273{,}15) \text{ kg/m}^3$$

Tabelul 2

PARAMETRII CINETICI

Constanta	Factor preexponențial, $\text{mol}^{1-n}\text{l}^{-(1-n)}\text{s}^{-1}$	E/R, K
k_i	$2{,}19 * 10^5$	13810
k_p	$1{,}051 * 10^7$	3557
k_t	$1{,}255 * 10^9$	844
k_{trm}	$2{,}31 * 10^6$	6377

Rezultate

Modelul matematic format din ecuațiile (12)-(17) a fost integrat numeric utilizând metoda Euler cu pasul de 1m (aproximativ 1/800 din domeniul de integrare). Variațiile conversiei, temperaturii și a maselor moleculare medii ale polimerului sunt reprezentate în figurile 1-3. Se observă că în fiecare din cele trei reactoare se obține o creștere de conversie de aproximativ 25%, ducând la conversia finală de 75%. Profilul de temperatură din figura 2 a rezultat datorită impunerii creșterii de 25% a conversiei și în acest caz. Ca urmare a efectului de gel și a variațiilor de temperatură în lungul reactorului, masele moleculare și indicele de polidispersie prezintă a creștere accentuată ducând la formarea unui polimer neomogen. În cursul simulărilor au fost puse în evidență dificultățile în controlul temperaturii în lungul reactorului și o senzitivitate a temperaturii din reactor atât față de temperatura alimentării cât și față de temperatura băii de ulei. Așa cum rezultă din figura 4, senzitivitatea temperaturii de reacție este mai puternică în raport cu temperatura agentului termic. Ea a fost pusă în evidență pe fiecare din cele trei reactoare tubulare, cel mai pregnant manifestându-se în cel de-al doilea (fig. 5). Aici, o modificare de numai un grad în temperatura uleiului modifică regimul termic al reactorului de la un regim practic izoterm la un regim cu front cald cu amplitudinea de aproape 100°C. Senzitivitatea parametrică este mai atenuată în cel de-al treilea reactor, (fig. 6), diferențele dintre temperaturile uleiului care provoacă modificări notabile ale regimului termic fiind mai mari, iar amplitudinea frontului cald mai redusă.

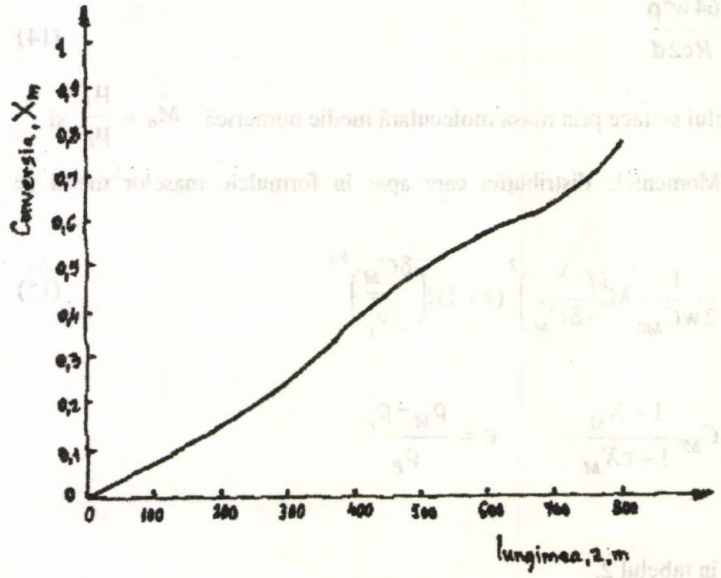


Fig. 1. Profilul de conversie în lungul reactoarelor

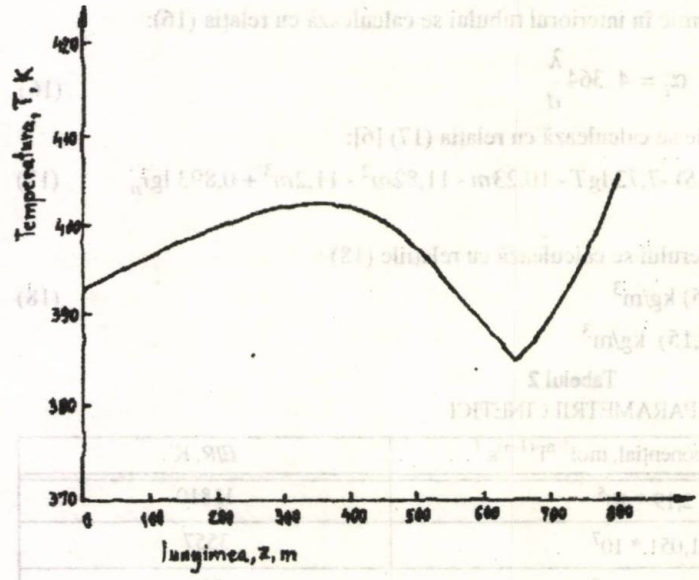


Fig. 2. Profilul de temperatură în lungul reactoarelor

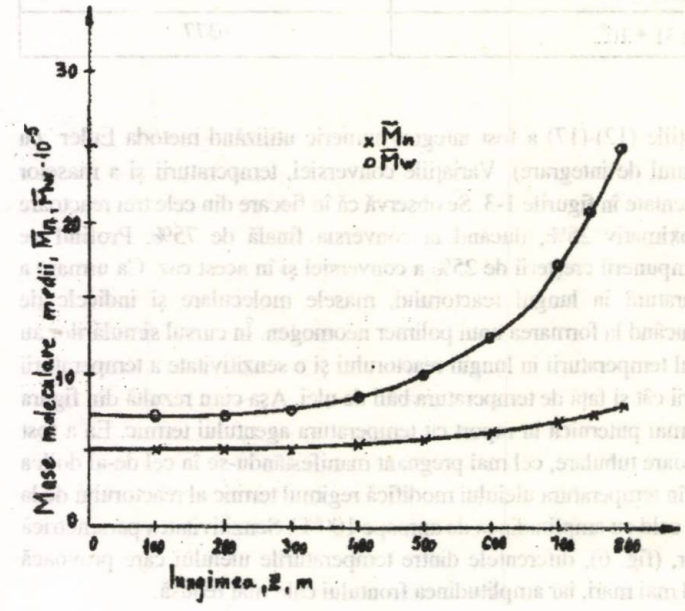


Fig. 3. Variația maselor moleculare medii ale polimerului în lungul reactoarelor

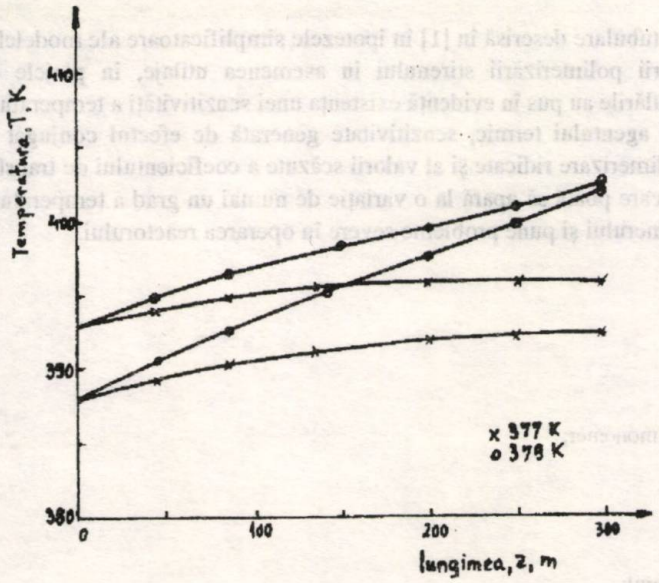


Fig. 4. Senzitivitatea temperaturii de reacție în raport cu temperatura agentului termic în primul reactor

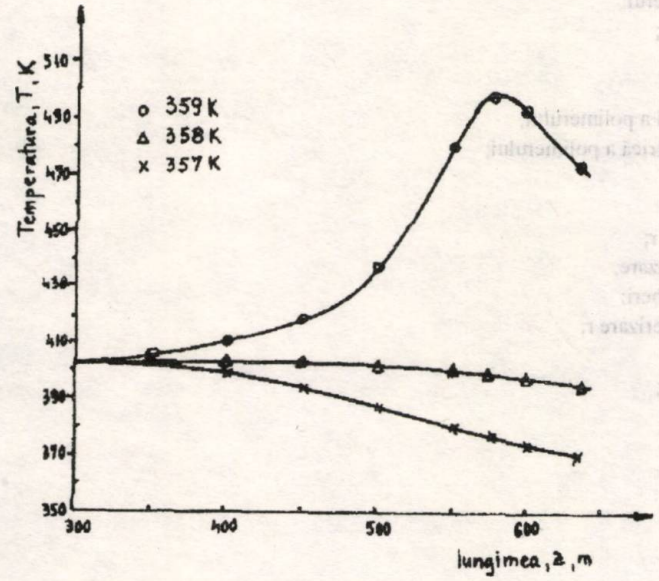


Fig. 5. Senzitivitatea temperaturii de reacție în raport cu temperatura agentului termic în al doilea reactor

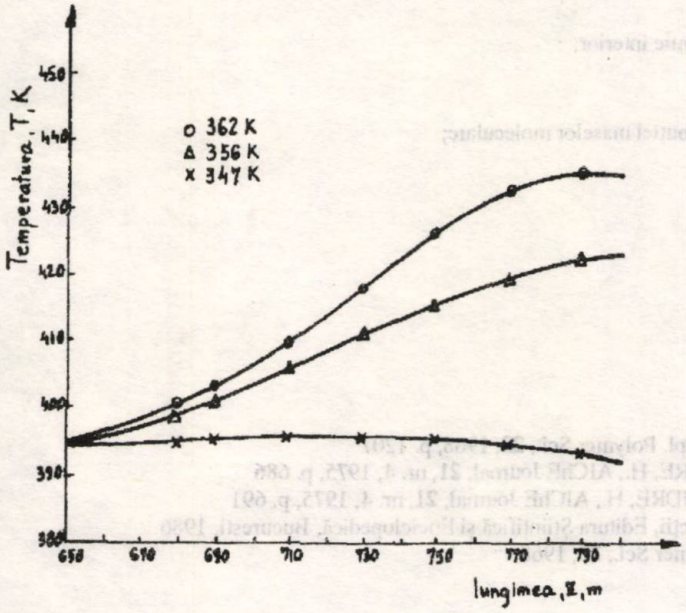


Fig. 6. Senzitivitatea temperaturii de reacție în raport cu temperatura agentului termic în al treilea reactor

Concluzii

Simularea seriei de trei reactoare tubulare descrisă în [1] în ipotezele simplificatoare ale modelelor adoptate confirmă posibilitatea realizării polimerizării stirenului în asemenea utilaje, în plajele de temperaturi și de conversii indicate. Simulările au pus în evidență existența unei senzitivități a temperaturii de reacție față de variația temperaturii agentului termic, senzitivitate generată de efectul conjugat al autoacceleării reacției, al căldurii de polimerizare ridicate și al valorii scăzute a coeficientului de transfer termic. Frontul cald de aproape 100 °C care poată să apară la o variație de numai un grad a temperaturii agentului termic duce la degradarea polimerului și pune probleme severe în operarea reactorului.

Notații

c_p -căldura specifică;
C_M -concentrația monomerului;
d -diametrul reactorului;
$\dot{D}_m$ -fluxul masic de alimentare;
$\dot{D}_{MM0}$ -fluxul molar de alimentare cu monomer;
ΔH_p -căldura de polimerizare;
k_i -constanta de inițiere;
k_p -constanta de propagare;
k_t -constanta de terminare;
k_{tm} -constanta de transfer cu monomerul;
K_T -coeficient total de transfer termic;
M -monomer;
M_0 -masa molară a monomerului;
$\overline{M}_n$ -masa moleculară medie numerică a polimerului;
$\overline{M}_w$ -masa moleculară medie gravimetrică a polimerului;
P -presiune;
P_f -fracția gravimetrică a polimerului;
P_r -polimer cu gradul de polimerizare r;
$\bar{r}_n$ -gradul mediu numeric de polimerizare;
$[R^*]$ -concentrația totală de radicali liberi;
R^*_r -macroradical cu gradul de polimerizare r;
S -concentrația solventului;
T -temperatura amestecului de reacție;
T_a -temperatura agentului termic;
v_i -viteza de inițiere;
v_p -viteza de polimerizare;
w -viteza de curgere;
X_M -conversia monomerului;
z -lungimea.

Litere grecești

α_i -coeficient parțial de transfer termic interior;
λ -conductivitate termică;
η -viscozitate;
μ_k -momentul de ordinul k al distribuției maselor moleculare;
ρ -densitate.

Indici

0 -alimentare;
M -monomer;
P -polimer.

Bibliografie

1.*** Brevet SUA, 4016348, 1977
2. HUSAIN, A. și HAMIELEC, A.E., J.Appl. Polymer Sci., **22**, 1968, p. 1207
3. WALLIS, J.P.A, RITTER, R.A. și ANDRE, H., AIChE Journal, **21**, nr. 4, 1975, p. 686
4. 3. WALLIS, J.P.A, RITTER, R.A. și ANDRE, H., AIChE Journal, **21**, nr. 4, 1975, p. 691
5. MIHAIL, R., Modele cinetice de polireacții, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1986
6. HUI, A.W. și HAMIELEC, A.E., J.Polymer Sci., **25**, 1968

CARMEN TEBRENCU
GHEORGHIŢA JINESCU

Uscarea poliamidelor aromatice în transport pneumatic

Aşa cum meşterii constructori intraţi în legendă au zidit în operele lor visul, profesorii în operele lor se zidesc pe sine. Profesor excepţional, a cărui deschidere ştiinţifică era susţinută de o vastă cultură şi rafinată artă pedagogică, Raul Mihail s-a risipit în aproape 40 de generaţii de ingineri chimişti, dăruind fiecăruia o parte din sine, exemplul lui de om. Cu imensă putere de muncă şi nezgomotoasă dăruire, a dăltuit trepte în devenire, pe care noi elevi-colegi, elevi-doctoranzi, studenţi, urcându-le, să fim chemaţi, obligaţi să săpăm la rândul nostru noi trepte pentru urmaşi. Aşa a intrat în nemurire.

(G. J.)

C.Z.: 678. 675

The granular aromatic polyamides, having a 40-70% initial humidity, were dried in hot air pneumatic conditions, at 80-100°C temperature and 5-10 l/s volumetric flow-rates. The factorial technique experiment planning allowed us to determine the optimum values for the hydrodynamic parameters of the pneumatic transport and for the drying conditions. The material being practically, non-thermodegradable, the drying agent temperature was increased to 100°C; the material recycling condition, for getting a final humidity close to the equilibrium one, were establised.

Dezvoltarea rapidă a studiilor teoretice şi în special experimentale din ultimii ani au permis extinderea la scară industrială a sistemelor disperse de tipul gaz-solid.

Un mare interes pentru tehnica uscării îl reprezintă actualmente adaptarea pe scară largă a sistemelor disperse "gaz-solid" în domeniul instalaţiilor de uscare termică de mare eficacitate. Principalele avantaje ale uscătoarelor în transport pneumatic sunt:

- intensitatea ridicată a uscării, cantitatea de apă eliminată fiind de câteva ori mai mare decât în cazul uscătoarelor clasice;
- consumul redus de căldură;
- temperatura uniformă şi controlabilă a fazelor;
- timpul redus de uscare în raport cu uscătoarele convenţionale;
- dimensiuni reduse şi construcţie compactă a uscătoarelor.

Experimentarea în instalaţia pilot trebuie să stabilească condiţiile de uscare şi să furnizeze datele pentru proiectarea instalaţiei industriale.

Studiul experimental al uscării în transport pneumatic a poliamidei aromatice pune în evidenţă factorii procesului de uscare în transport pneumatic, (atât factorii care influenţează procesul de uscare în general, cât şi cei care determină transportul pneumatic), cuprinzând următoarele seturi de experienţe:

A - experiment pentru determinarea caracteristicilor granulometrice şi de umiditate ale materialului;

B - experiment pentru stabilirea parametrilor hidrodinamici ai transportului pneumatic;

C - experiment pentru uscarea materialului în transport pneumatic.

Cercetarea experimentală s-a realizat pe baza unui plan de experienţe obţinut prin procedee statistice, care presupune modificarea simultană după un algoritm al procesului a tututor factorilor care influenţează procesul.

Experimentul factorial utilizat permite selectarea numărului de experienţe şi a condiţiilor de realizare într-o măsură esenţială şi suficientă pentru a se răspunde problemei cerute.

Pentru un experiment factorial numărul N de experienţe este dat de relaţia :

$$N = p^k \qquad (1)$$

Ing.CARMEN TEBRENCU, S.C. CCPPM "Plantavorel" S.A. Piatra Neamţ, Prof. dr. ing.GHEORGHIŢA JINESCU, Universitatea Politehnica Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială

unde : p este numărul nivelelor factoriale;

k - numărul factorilor care se consideră că influenţează procesul.

În cercetarea experimentală privind uscarea poliamidei aromatice în transport pneumatic s-au folosit atât programe monofactoriale, cât şi factoriale, în special experienţe realizate la două nivele ale factorilor. Aceste programe au o aplicaţie largă în cercetarea proceselor şi procedeelor specifice industriei chimice.

Metodă şi instalaţie experimentală

Determinările experimentale de uscare în transport pneumatic al poliamidei aromatice au fost efectuate pe o instalaţie experimentală pilot reprezentată schematic în figura 1. Aceasta se compune din:

- coloană de transport pneumatic verticală cu diametrul interior d = 400 mm şi înălţimea L = 3 m, (1);
- alimentator cu şnec pentru materialul umed *(4)*, antrenat de motorul electric *(5)*;
- încălzitor pentru agentul de transport şi uscare *(3)*;
- manometru diferenţial pentru măsurarea căderii de presiune pe o lungime de 2 m de uscător *(6)*;
- termocupluri pentru măsurarea temperaturii aerului atât la intrarea, cât şi la ieşirea aerului din uscător (TI);
- ciclon *(7)*;
- Instalaţia este construită din material transparent pentru a permite vizualizarea tranportului pneumatic.

Cercetarea experimentală a cuprins următoarele seturi de experienţe:

A. Experiment pentru determinarea caracteristicilor granulometrice ale materialului

Pentru analiza granulometrică a poliamidei aromatice s-a folosit metoda sitării, stabilindu-se astfel diametrul mediu de volum, curba granulometrică, indicele de neuniformitate. Materialului i s-a stabilit de asemenea şi umiditatea iniţială, avându-se în vedere faptul ca materialul umed trebuie sa aibă şi proprietăţi de curgere.

B. Experiment pentru stabilirea parametrilor hidrodinamici ai transportului pneumatic

Pentru determinarea parametrilor hidrodinamici şi de operare, necesari la uscarea în transport pneumatic a poliamidei aromatice, a fost necesară determinarea:

- variaţiei căderii de presiune a gazului pe unitatea de lungime ($\Delta p/L$) în funcţie de viteza agentului de transport (agent de uscare) şi debitul de material solid în condiţiiile transportului vertical;
- viteza minimă de transport pneumatic vertical.

Pentru determinarea influenţei vitezei agentului de transport asupra căderii de presiune pe unitatea de lungime în transportor, la multe valori ale debitului de alimentare cu solid, s-au efectuat experienţe monofactoriale Din reprezentările grafice logaritmice $\Delta p/L = f(w_g)$ pentru diferite debite specifice de solid, G_p, s-a determinat viteza minimă de transport a particulelor solide (fig.2).

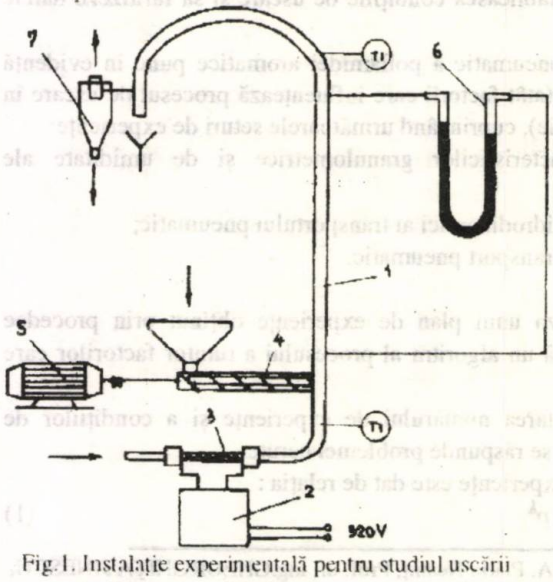


Fig.1. Instalaţie experimentală pentru studiul uscării materialelor granulare în transport pneumatic

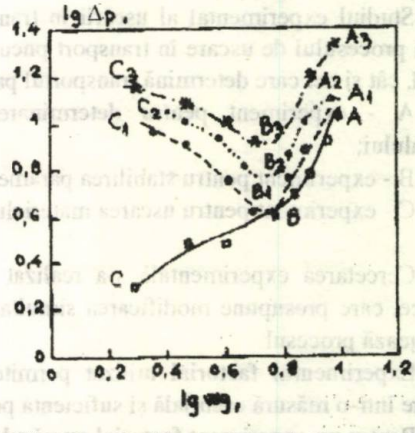


Fig.2. Variaţia căderii de presiune ([Δp] = mmH_2O) în funcţie de viteza superficială a gazului ([w_g] = m/s)
--O -- $G_{p,1}$ = 0,082 kg/s ...● ...$G_{p,2}$ = 0,095 kg/s
- . - X - . - $G_{p,3}$ = 0,125kg/s; - ❑ - $G_{p,o}$ = 0,0 kg/s

Analiza rezultatelor experimentale

A. Din punct de vedere al procesului de uscare în transport pneumatic, poliamida aromatică are următoarele caracteristici:

- aspect: ace de diametru mediu d_p = 1 mm și înălțimea medie h_p = 1,5 mm;
- umiditatea inițială raportată la materialul uscat $u_i \in$ 40 - 70% (materialul, deși are umiditate mare, prezintă proprietăți de curgere favorabile uscării în transport pneumatic);
- viteza minimă de transport vertical,pentru materialul cu umiditatea inițială de 70% este de 3,6 m/s;
- materialul nu se degradează termic la temperatura $T \in$ 142-145°C)

B. Parametrul hidrodinamic important în transportul pneumatic îl constituie viteza minimă de transport pneumatic.

Pentru determinarea acesteia se analizează în figura 2 corelările dintre pierderea de presiune prin frecare Δp și viteza fictivă a gazului în conducta verticală pentru diferite valori ale debitului masic G_p al particulelor solide

Dreapta G_p = o reprezintă variația pierderii de presiune cu viteza fictivă, atunci când în sistem nu sunt prezente particule solide.

Curbele G_{p1}, G_{p2} reprezintă variația pierderii de presiune la debite crescătoare de particule solide.

La viteze mari ale gazului (exemplu, punctele A_1, A_2), toate particulele sunt transportate fără să aibă loc sedimentarea lor.

La reducerea vitezei gazului, la G_p constant pe domeniul A_1B_1, A_2B_2, A_3B_3, particulele se vor deplasa cu viteză mai mică, concentrația particulelor solide pe unitatea de lungime a conductei va crește și căderea de presiune se micșorează.

În condițiile punctelor B_1, B_2, B_3 sistemul se comportă ca un strat fluidizat pistonat , cu toate că pierderea de presiune începe să crească.

În condițiile corespunzătoare punctelor C_1, C_2, C_3 viteza gazului a scăzut atât de mult, încât fluidul nu mai poate susține particulele aflate în concentrație mare și începe procesul de sedimentare a acestora. Viteza corespunzătoare puntelor C_1, C_2, C_3 este viteza minimă de transport pneumatic în conducta verticală $W_{m,tv}$.

În tabelul 1 se prezintă valorile experimentale obținute pentru viteza minimă de transport pneumatic

Tabelul 1

VITEZA MINIMĂ DE TRANSPORT PNEUMATIC

Experiment	Umiditate inițială, u, %	$W_{m,tv}$ m/s	G_p, kg/s
1	70	3,6	0,125
2	50	2,8	0,095
3	40	2,1	0,082

C. Experiment factorial pentru uscarea materialului în transport pneumatic.

Pentru stabilirea condițiilor optime de uscare în transport pneumatic s-a propus un experiment factorial în care factorii vor fi variați la două nivele alese în funcție de domeniul de valori pe care îl poate lua fiecare factor în parte, precum și a unității de variere dx_j care influențează semnificativ răspunsul.

Factorii considerați sunt : viteza agentului de uscare, w_g; - temperatura agentului de uscare, T; gradul de preamestecare material uscat - material umed, R;

$$R = \frac{\text{kg material uscat}}{\text{kg material umed}} \cdot 100$$

În tabelul 2 se prezintă domeniul de variere și unitatea de variere pentru factorii considerați că influențează procesul de uscare în transport pneumatic.

Programul de experimentare cuprinde opt experiențe conform matricei întocmite pentru experimentul factorial 2^3 (tabelul 3).

Tabelul 2

FACTORI,VALORI MATERIALE ŞI CODIFICATE

Factor	U.M.	Cod factor	Interval de variaţie dx_j	Nivelul factorilor	
				-	+
Viteza aerului, w_g	m/s	x_1	2,3	5,5	7,8
Temperatura aerului, T	^{0}C	x_2	10	80	90
Gradul de preamestecare, R	%	x_3	10	0	10

Tabelul 3

MATRICEA DE EXPERIMENTARE PENTRU EXPERIMENTUL FACTORIAL 2^3

Experiment	Valori codificate ale factorilor		
	x_1	x_2	x_3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Timpul de staţionare a materialului în uscător într-o singură trecere este de 0,55 s şi 0,4 s pentru cele două viteze propuse ale aerului, valori care se încadrează în intervalul uzual pentru uscătoare pneumatice.

Datorită umidităţii iniţiale mari a materialului şi a timpului de staţionare mic, nu se poate realiza uscarea într-o singură trecere prin uscător. De aceea se recomandă recircularea materialului.

În cadrul fiecărei din cele opt experienţe ale experimentului factorial 2^3, s-au efectuat douzeci şi una de treceri ale materialului prin uscător. După fiecare două treceri s-a determinat umiditatea materialului solid prin metoda gravimetrică.

Timpul de uscare t, corespunzător fiecărei probe, s-a determinat multiplicând timpul de staţionare în uscător al materialului la o trecere t_s, cu numărul de trecere, n, după care a fost prelevată proba:

$$t = t_s \cdot n \qquad (2)$$

În figurile 3 şi 4 se prezintă curbele de uscare experimentale: variaţia în timp a umidităţii materialului, variaţia vitezei de uscare în funcţie de timp şi în funcţie de umiditatea materialului.

Studiul cineticii de uscare a pus în evidenţă variaţia vitezei de uscare în funcţie de temperatură şi umiditatea materialului. De asemenea a evidenţiat repartizarea umidităţii în materialul solid.

Analizând variaţia vitezei de uscare în funcţie de umiditatea materialului, la o temperatură constantă şi un debit constant de agent de uscare se constată următoarele:

- Curbele de uscare prezintă o perioadă de viteză constantă, care reflectă prezenţa umidităţii de suprafaţă, în această zonă, viteza de uscare având valori cuprinse între 1,21 - 0,65 %/s.

- Aceste valori corespund unor umidităţi ale materialului raportat de materialul umed, mai mari decât 2,1 - 1,5 %/s (fig.3 b), 3 c, 4 b). În acest interval este cuprinsă umiditatea materialului la care apare primul punct pe suprafaţă particulei umede, u_c.

- Curbele de uscare prezintă o zonă de viteză uniform descrescătoare, corespunzătoare perioadei în

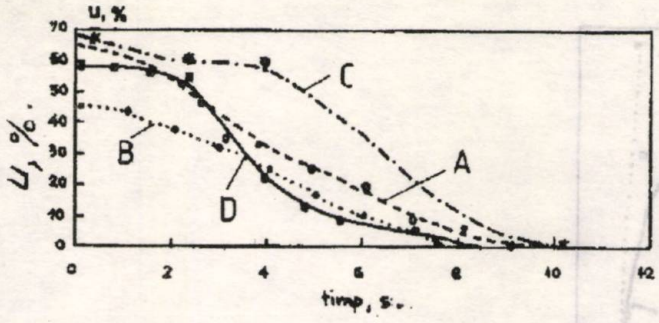
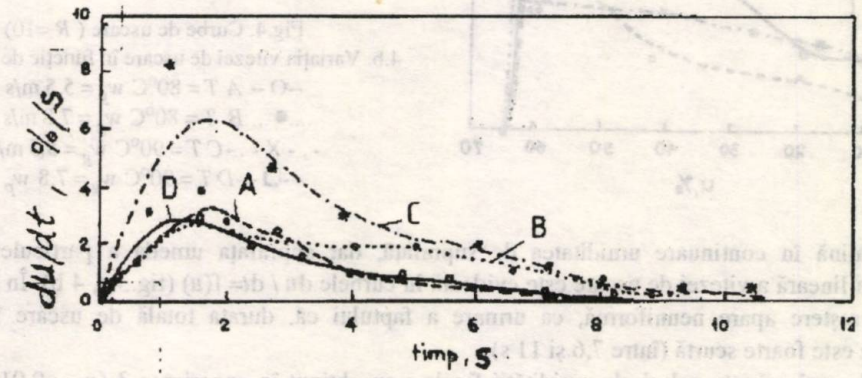


Fig.3.Curbe de uscare ($R = O$)

3.a. Variația umidității în funcție de timp
--O -- *A* - $T = 80°C$ $w_g = 5,5$ m/s
...●... *B* - $T = 80°C$ $w_g = 7,8$ m/s
- . - X - . -*C* - $T = 90°C$ $w_g = 5,5$ m/s
- -❑ - -*D* - $T = 90°C$ $w_g = 7,8$ m/s



3.b. Viteza de uscare în funcție de timp
--O -- *A* - $T = 80°C$ $w_g = 5,5$ m/s; ...●... *B* - $T = 80°C$ $w_g = 7,8$ m/s;
- . - X - . -*C* - $T = 90°C$ $w_g = 5,5$ m/s; - -❑ - -*D* - $T = 90°C$ $w_g = 7,8$ m/s

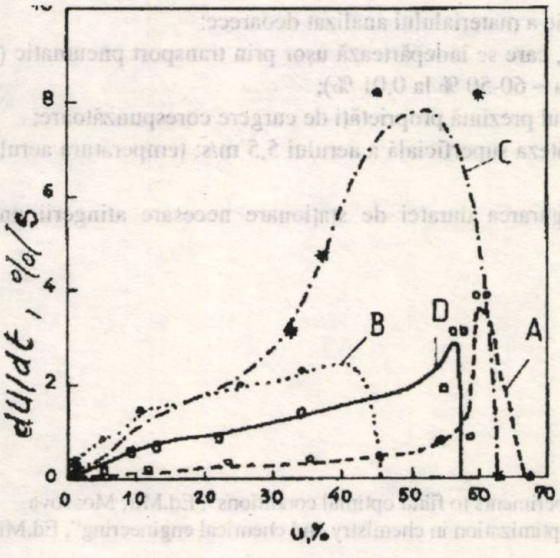


Fig.3. Curbe de uscare ($R = O$)
3.c. Viteza de uscare în funcție de umiditate
--O -- *A* - $T = 80°C$ $w_g = 5,5$ m/s
...●... *B* - $T = 80°C$ $w_g = 7,8$ m/s
- . - X - . -*C* - $T = 90°C$ $w_g = 5,5$ m/s
- -❑ - -*D* - $T = 90°C$ $w_g = 7,8$ m/s

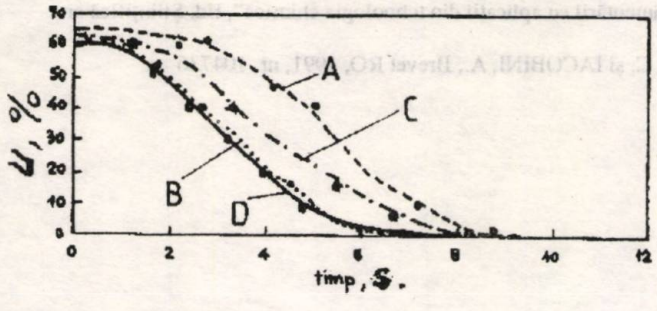


Fig.4. Curbe de uscare ($R = 10$)
4.a. Variația umidității în funcție de timp
--O -- *A* $T = 80°C$ $w_g = 5,5$ m/s;
...●... *B* $T = 80°C$ $w_g = 7,8$ m/s;
- . - X - . -*C* $T = 90°C$ $w_g = 5,5$ m/s;
- -❑ - -*D* $T = 90°C$ $w_g = 7,8$ w_p

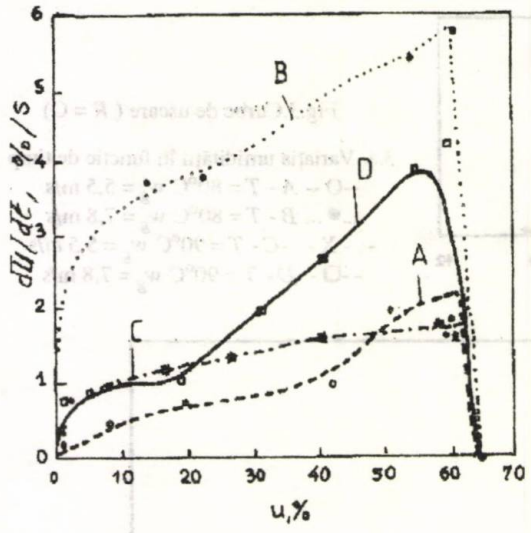


Fig.4. Curbe de uscare (R =10)
4.b. Variația vitezei de uscare în funcție de umiditate
--O-- A $T = 80°C$ $w_g = 5,5$ m/s
...●... B $T = 80°C$ $w_g = 7,8$ m/s
- . - X - . - C $T = 90°C$ $w_g = 5,5$ m/s
- - ❑ - - D $T = 90°C$ $w_g = 7,8$ w_p

care se elimină în continuare umiditatea de suprafață, dar suprafața umedă a particulei descreşte. Descreşterea lineară a vitezei de uscare este evidentă în curbele $du / dt = f(u)$ (fig.3 c, 4 b). În unele curbe această descreştere apare neuniformă, ca urmare a faptului că, durata totală de uscare în cele opt experimente este foarte scurtă (între 7,6 şi 11 s).

- Cele mai scăzute valori ale umidității finale s-au obținut în experiența 3 (u_f = 0,01 %) în care factorul - viteza aerului w_g, este la nivel inferior, iar factorul - temperatura aerului T, la nivelul superior.

Concluzii

Se recomandă uscarea în transport pneumatic a materialului analizat deoarece:

- materialul prezintă umiditate de suprafață, care se îndepărtează uşor prin transport pneumatic (la un timp de staționare de 10 s umiditatea scade de la ~ 60-50 % la 0,01 %);
- deşi umiditatea inițială este mare, materialul prezintă proprietăți de curgere corespunzătoare;
- condițiile de operare recomandate sunt: viteza superficială a aerului 5,5 m/s; temperatura aerului 100°C;
- reciclarea materialului solid pentru asigurarea duratei de staționare necesare atingerii unei umidități finale de ~ 0,01%.

Bibliografie

1. ALDER, Yu. şi MORKOVA, E.V., "The design of experiments to fiind optimal conditions", Ed.Mir, Moscova
2. AKHNAZAROVA,S. şi KAFAROV,V., "Experient optimization in chemistry and chemical engineering", Ed.Mir Moscova, 1982
3. BRATU,E., "Operații unitare în ingineria chimică", Ed. Tehnică, București, 1984
4. MIHAIL,R., "Introducerea în strategia experimentării cu aplicații din tehnologia chimică", Ed. Științifică şi Enciclopedică, București, 1976
5. JINESCU, G., MATACHE,S., TEBRENCU, C. şi IACOBINI, A., Brevet RO, 1991, nr. 104736

TEODOR OGNEAN

Unele aspecte privind evaluarea performanţelor energetice ale aeratoarelor mecanice

C.Z.: 66. 023 : 573. 6

The paper presenrs a new dimensionless group (T_o), useful for scale-up of mechanical aerotors. The necessary experimental data were taken from industrial scale equipement. The analysis of published data shows that the design of existing industrial aerators corresponds to the maximum oxygen transfer rate demand ($T_o \approx 4,5 \cdot 10^{-3}$).

Utilizarea procedeelor de epurare biologică cu cultura bacteriană dispersată în volum (nămol activ), pentru îndepărtarea conţinutului de substanţe organice biodegradabile din apele uzate, este deosebit de răspândită, atât în cadrul staţiilor de epurare municipale, cât şi industriale. Pentru asigurarea oxigenului necesar culturilor biologice din aceste staţii, precum şi pentru realizarea unor amestecuri corespunzătoare se folosesc diverse sisteme de aerare, între care aeratoarele mecanice (turbinele de aerare) sunt foarte răspândite.

Cu toate că tehnica de aerare şi de agitare cu aeratoare mecanice este utilizată de câteva decenii, se fac încă cercetări în acest domeniu, care urmăresc în mod deosebit creşterea performanţelor energetice ale aeratoarelor şi perfecţionarea criteriilor de transpunere la scară (Ashley 1991, 1992).

În articolul de faţă este prezentat un nou criteriu de transpunere la scară pentru aeratoarele mecanice, care are în vedere eficienţa energetică a acestora.

Datele necasare realizării acestei lucrări, au fost obţinute în modele experimentale la scară naturală.

Tehnica experimentală

Pentru obţinerea datelor experimentale au fost utilizate trei modele de aeratoare mecanice (modelele A,B,C). Aeratoarele au fost de tip turbină cu diametru d = 1000mm. Aeratorul de tip A a fost experimentat şi la diametre de 750 mm şi 500 mm. Aeratorul de tip C, care are paletele curbe, a fost testat în cele două poziţii: "împins", când apa era împinsă de la centru spre margine şi "atras", când apa era atrasă spre centrul aeratorului.

Aeratoarele au avut 12 palete.

Bazinele de aerare în care au fost efectuate determinările experimentale, au fost rectangulare, cu secţiunea pătrată cu latura L = 8d. Înălţimea lichidului în bazinele de aerare a fost H' = 3d.

Cu toate că nu există metodologie "standard" de determinare a eficienţei capacităţii de oxigenare a aeratoarelor mecanice, până în prezent este unanim recunoscută pentru această determinare tehnica de reaerare a apei în condiţii nestaţionare. Această tehnică este prezentată pe larg în literatură (Landberg 1969; Kalinske ş. a 1973; Lakin 1976; Negulescu ş. a 1982; Robescu ş. a 1982; Ognean şi Vaicum 1987).

Pentru obţinerea datelor experimentale au fost fixate 6 puncte în bazinul de aerare şi pentru fiecare punct a fost determinată concentraţia oxigenului dizolvat. Trei dintre puncte au fost poziţionate în zona bazinului în care concentraţia oxigenului era mai scăzută, deci mai depărtate de aerator, iar celelalte puncte în zona concentraţiilor ridicate.

Pentru fiecare punct a fost determinat un coeficient global de transfer al oxigenului k_La şi pe baza acestora s-a calculat un coeficient global mediu de transfer, pentru fiecare testare.

Dr. ing. TEODOR OGNEAN, Ministerul Apelor, Pădurilor şi Protecţia Mediului

Toate datele referitoare la transferul oxigenului au fost considerate în așa - numitele condiții standard (10°C, 760 mm Hg, C=O). În aceste condiții forța motrice standard de transfer Δc are valoare de 11,27 mg/l.

Puterea consumată de aerator a fost determinată cu relația:

$$P[W] = \sqrt{3} \cdot U[V] \cdot I[A] \cdot \cos\phi \cdot \eta_{motor} \cdot \eta_{reductor} \quad (1)$$

Eficiența aeratoarelor a fost calculată cu relația:

$$E = G/P \quad (2)$$

Criterii de transpunere la scară a aeratoarelor

Diferitele aspecte ale transferului de masă privind oxigenul în sistemele de aerare mecanice sunt binecunoscute. În continuare sunt prezentate câteva elemente de generalitate.

În concordanță cu teoria stratului dublu, transferul de masă în sistemele gaz-lichid este descris în ecuația:

$$G = k_L A \Delta c \quad (3)$$

Întrucât termenii k_L și A nu pot fi determinați cu ușurință separat, a fost definit un coeficient global de transfer de masă conform relației:

$$k_L A = G/\Delta c \quad (4)$$

iar acest coeficient este considerat parametrul principal al procesului de transfer de masă. Coeficientul global de transfer de masă $k_L A$ depinde de o serie de parametri, care pot fi grupați în trei clase: parametrii geometrici, parametrii materialului și parametrii procesului.

Când relațiile geometrice (D_t/d, L/d, H/d, h/d) sunt menținute constante rezultă următoarea dependență:

$$G/\Delta c = f_1 (d, \rho, \nu, \sigma, D, n, g) \quad (5)$$

Utilizând analiza dimensională dependența de mai sus se poate exprima cu ajutorul următoarelor cinci numere adimensionale:

$$Y = f_2 (Fr, Re, Sc, \sigma^*) \quad (6)$$

Informații în legătură cu forma funcției f_2 pot fi obținute numai pe bază experimentală.

Întrucât sistemul de aerare, care este studiat, are în vedere oxigenarea apei curate prin aport de aer, se consideră că numerele adimensionale, care se referă la proprietățile materialelor (Sc, σ^*), sunt constante. În aceste condiții ecuația (6) se reduce la:

$$Y = f_3 (Fr, Re) \quad (7)$$

Întrucât puterea P consumată de un aerator mecanic este în general dependentă de aceiași parametri ca și termenul $G/\Delta c$ (excepție făcând coeficientul de difuzie D), se poate scrie:

$$Ne = f_4 (Fr, Re) \quad (8)$$

Determinările experimentale confirmă ecuațiile (7) și (8) (Schmidtke și Horvath, 1977; Zlokarnik 1979; Ognean 1992).

Corelațiile referitoare la transfer și la consumul de putere [ecuațiile (7) și (8)] permit transpunerea la scară a diverselor tipuri de aeratoare. Aceste relații nu permit însă o comparație între performanțele de transfer ale diferitelor tipuri de aeratoare, sau determinarea unor condiții optime de funcționare a acestora.

Pentru realizarea unor astfel de comparații au fost propuse criterii adimensionale, care au în vedere eficiența energetică de trasfer a aeratorului. Un asemenea criteriu a fost propus de către Zlokarnik. Criteriul a fost obținut prin combinarea numerelor adimensionale Y, Ne și Fr în următorul mod:

$$E^* = Y\, Ne^{-1}\, Fr^{3/2} = G/P\, d^{0.5} \cdot /\Delta c\, \rho(\nu^2 g^5)^{1/6} \quad (9)$$

Utilizând acest criteriu al eficienței Zlokarnik a ajuns la concluzia că nu există un optim de exploatare, care să asigure un maxim de transfer al oxigenului, în condițiile aerării mecanice.

Autorul prezentului articol a propus un criteriu al eficienței de transfer pe baza căruia a arătat că există condiții bine determinate în care transferul de oxigen este maxim (Ognean 1992, 1993).

Întrucât elaborarea acestui criteriu este prezentată în detaliu (Ognean, 1992, 1993) în continuare sunt abordate numai câteva aspecte referitoare la definirea acestui criteriu. În scopul definirii criteriului s-a

considerat binecunoscuta ecuație cu ajutorul căreia se determină puterea unui aerator mecanic:

$$P = N_q \rho g H d^3 \tag{10}$$

Pe baza ecuației (10) s-a definit o dimensiune caracteristică a aeratorului, de fapt o suprafață activă a acestuia:

$$Sa = N_q H d = P/\rho g n d^2 \tag{11}$$

Dacă d, n și ρ sunt constante, Sa este funcție numai de puterea consumată P, care depinde în acest caz numai de forma geometrică a aeratorului. S-a definit cu ajutorul relației următoare o dimensiune echivalentă d_e pentru un aerator:

$$d_e = Sa^{1/2} \tag{12}$$

Combinând ecuațiile (11) și (12) se obține:

$$d_e = (P/\rho g n d)^{1/2} \tag{13}$$

Dimensiunea geometrică echivalentă d_e a fost utilizată pentru obținerea unui nou număr de transfer Y_N:

$$Y_N = G(\nu/g^2)^{1/3} / (\Delta c d_e^3) \tag{14}$$

Substituind ecuația (13) în ecuația (14) se obține:

$$Y_N = (G/P)(1/p^{1/2})(d^3 n^{3/2})(\rho^{3/2} g^{5/6} \nu^{1/3} \Delta c^{-1}) \tag{15}$$

Numărul adimensional exprimat cu relația (15) și care include eficiența de transfer a fost propus a fi utilizat ca un criteriu al eficienței. S-a sugerat pentru acest criteriu denumirea *To* (de la transferul oxigenului).

O dependență între înălțimea geometrică de pompare H și coeficientul de transfer de masă a fost găsită, de asemenea, și de Rouston (1978).

Termenul d_e^3 care apare în realația (14) poate fi considerat ca un volum activ. Acest volum activ este în relație directă cu consumul de putere P.

Efectul consumului de putere pe unitatea de volum poate fi definit cu ajutorul unui alt număr adimensional:

$$Av = d_e^3 / V \tag{16}$$

Aprecierea eficienței transferului de oxigen pentru aeratoarele mecanice în diferite condiții de operare, poate fi realizată cu ajutorul numerelor adimensionale *To* și *Av*.

Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale obținute în urma determinării eficienței de aerare pentru cele trei tipuri de aeratoare turbină sunt prezentate în tabelele 1 și 2. Pe baza acestor rezultate au fost determinate dimensiunea geometrică echivalentă și criteriile de eficiență *To* și Av. Variația eficienței de transfer în raport cu puterea consumată este trecută în figura 1. Pentru a putea trage o concluzie, care să aibă un grad cât mai mare de generalizare în figura 1, au fost prezentate și valori ale criteriului de eficiență obținute ca urmare a prelucrării unor date de literatură.

Tabelul 1

DETERMINĂRI EXPERIMENTALE OBȚINUTE CU AERATOARELE *A,B,C* ($d = 1000$)

	AERATORUL *A*		AERATORUL *B*		AERATORUL *C*			
					"împinge"		"atrage"	
Fr	*Ne*	$Y \cdot 10^3$	*Ne*	$Y \cdot 10^3$	*Ne*	$Y \cdot 10^3$	*Ne*	$Y \cdot 10^3$
0,087	2,51	2,50	3,02	3,21	2,81	3,20	2,01	2,81
0,136	2,05	4,03	2,51	5,11	2,15	5,29	1,75	4,50
0,194	1,38	5,89	2,01	6,78	1,87	8,02	1,40	5,61
0,229	1,50	7,03	1,81	9,04	1,80	10,31	1,35	7,50
0,407	1,10	13,07	1,29	16,00	1,31	18,02	1,02	12,52

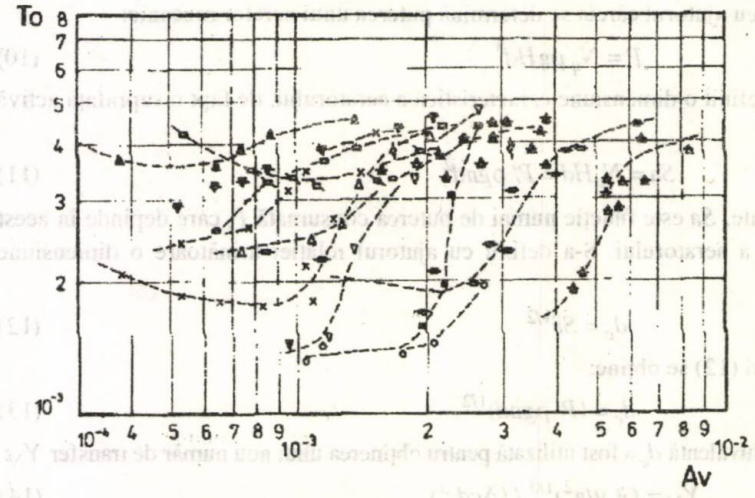


Fig. 1. Relația dintre numerele adimensionale *To* și *Av*:
x - Aeratorul *A* ($d = 1,0$);
Δ - Aeratorul *B* ($d = 1,0$);
▲ - Aeratorul *C* ($d = 1,0$; "atrage");
▼ - Aeratorul *C* ($d = 1,0$; "împinge");
∇ - Aeratorul *A* ($d = 0,75$);
■ - Aeratorul *A* ($d = 0,50$)

Celelalte puncte au fost obținute prin prelucrarea datelor prezentate de alți autori (detalii vezi Ognean 1992, 1993).

Tabelul 2

DETERMINĂRI EXPERIMENTALE OBȚINUTE CU AERATORUL *A*

$d = 750$			$d = 500$		
Fr	*Ne*	$Y \cdot 10^3$	*Fr*	*Ne*	$Y \cdot 10^3$
0,104	3,00	2,58	0,276	1,81	7,11
0,145	2,58	3,49	0,385	1,45	9,92
0,261	1,58	6,21	0,593	1,02	17,04
0,415	1,21	9,30	0,981	0,71	23,01
0,888	0,72	19,51			

Din analiza datelor prezentate, se observă că există o tendință generală de creștere a criteriului *To* în cazul în care criteriul *Av* crește. Cu toate că pentru cazurile analizate nu se poate obține o relație simplă între *To* și *Av* totuși se remarcă faptul că profilele curbelor To(Av) tind să se aplatizeze în zona valorilor *To* cuprinse între $4 \cdot 10^{-3}$ și $5 \cdot 10^{-3}$. În acest domeniu *To* tinde să aibă o valoare aproximativ constantă. Datele experimentale arată că în situația în care *To* tinde spre o valoare constantă, eficiența de transfer a oxigenului *G/P* atinge o valoare maximă. Eficiența maximă de transfer *Em* poate fi obținută cu ajutorul relație (15):

$$Em = (G/P)_m = K_1 P_m^{1/2} / (d^3 n^{3/2}) \qquad (17)$$

în care K_1 este valoarea care include toate constantele ori parametrii presupuși constanți. Simbolul m se referă la valorile sau parametrii operaționali pentru care $To \approx k$.

Din analiza ecuației (17) rezultă că:

- în cazul în care există două aeratoare mecanice, care au diametrul identic, și aceeași viteză de rotație, dar formă geometrică diferită, cel mai eficient dintre acestea va fi, după atingerea maximului de transfer, cel care consumă energie mai multă;
- în cazul în care există două aeratoare care au formă geometrică diferită, dar au diametre identice, aceeași viteză de rotație și numere de putere similare, acestea au aproximativ aceeași eficiență de transfer;
- în cazul în care există două aeratoare a căror diametru este diferit, dar care au aceiași parametri de operare (transfer maxim, viteză de rotație și număr de putere), se obține o diferență a eficienței de transfer care este în funcție de diametrul aeratorului. În acest caz eficiența de transfer este invers proporțională cu rădăcina pătrată a diametrului ($d^{0.5}$).

Având în vedere concluziile de mai sus, au fost analizate pe baza criteriilor eficienței *To* și alte aeratoare pentru care există date disponibile în literatură. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

DATE PREZENTATE ÎN LITERATURĂ PENTRU AERATOARELE MECANICE (DUPĂ ZLOKARNIK, 1979)

ROTOR SIMPLEX								
TIP	d, m	n, s^{-1}	P, W	G, kg/h	V, m^3	d_e, m	10^3 To	10^3 Av
6	1,83	0,96	14 000	26,8	162	0,664	4,92	1,81
6	1,83	0,85	13 200	22,5	162	0,668	2,97	2,01
6	1,83	0,85	10 300	17,0	162	0,607	4,11	1,38
6	1,83	0,95	14 300	18,6	630	0,677	3,22	0,49
10HL	3,05	0,54	28 800	42,3	1200	0,763	5,11	0,39
10SL	3,05	0,57	62 000	136,0	1200	1,096	5,45	1,09
5HL	1,52	0,81	6400	18,1	120	0,588	4,80	1,69
TURBINA BSK								
TIP	d, m	n, s^{-1}	P, W	G, kg/h	V, m^3	d_e, m	10^3 To	10^3 Av
	2,0	0,62	8200	15,75	1200	0,582	4,42	0,164
	2,0	0,75	36 000	64,80	1200	1,106	2,58	1,12
	3,0	0,47	52 800	110,90	1200	1,132	4,11	1,20
66/67	3,0	0,53	75 600	179,20	1200	1,267	4,73	1,69
Favorit	1,25	1,1	4100	14,20	54,5	0,493	6,37	2,21
	3,0	0,54	62 500	112,80	2220	1,145	4,05	0,676
	3,0	0,54	68 600	146,20	2220	1,120	4,55	0,632
	3,0	0,41	23 000	40,00	1200	0,798	4,24	0,423
	3,0	0,47	37 000	72,00	1200	0,947	4,57	0,710
	3,0	0,54	58 000	123,00	1200	1,101	4,95	1,11
	3,0	0,62	87 000	173,00	1200	1,264	4,61	1,68

Pentru aceste aeratoare a fost determinată dimensiunea geometrică echivalentă d_e și criteriul eficienței To.

Rezultatele arată că din numărul total de aeratoare 65% au criteriile de eficiență cuprinse între $4,0 \cdot 10^{-3}$ și $5,5 \cdot 10^{-3}$; 27% sub $4,0 \cdot 10^{-3}$, iar 8% cuprins între $5,5$ și $6,5 \cdot 10^{-3}$. Aceasta arată că, majoritatea aeratoarelor industriale analizate au fost proiectate în așa fel încât să realizeze maximul de transfer de oxigen (criteriu de eficiență $To \approx 4,5 \cdot 10^{-3}$).

Concluzii

1. Eficiența aeratoarelor mecanice depinde de puterea consumată. Puterea consumată generează un volum activ d_e, iar viteza de transfer este în relație directă cu acesta.

2. Numărul adimensional Av, care reprezintă volumul activ generat pe unitatea de volum de bazin de aerare, poate fi utilizat pentru a exprima efectul consumului de putere.

3. Eficiența procesului de aerare poate fi exprimată cu ajutorul criteriului adimensional To. Corelațiile dintre numerele adimensionale To și Av relevă faptul că To crește în raport cu Av până atinge o valoare aproximativ constantă. Eficiența de transfer are o valoare maximă când To atinge valoarea constantă.

4. Datele experimentale arată că eficiența maximă este atinsă când To ajunge la valori de $4,5\text{-}5,0 \cdot 10^{-3}$.

5. Criteriul adimensional To permite compararea performanțelor diverselor tipuri de aeratoare mecanice.

Notații

A - ariainterfacială gaz-lichid, L^2;
Av - criteriul consumului de putere, [ecuația (16)], adim;
c - concentrația oxigenului dizolvat ML^{-3};
D - coeficientul de difuzie în fază lichidă, $L^2 T^{-1}$;
d - diametrul aeratorului, L;
d_e - dimensiunea geometrică echivalentă, [ecuația (13)], L;
E - eficiența energetică de transfer, kgO_2/kWh;
E - criteriul eficienței [ecuația 9)];
G - viteza de transfer de masă, MT^{-1};
g - constanta gravitațională, LT^{-2};
H - înălțimea geometrică de pompare, L;
H' - adâncimea lichidului, L;
K,k - constante;
k_1 - coeficient de transfer de masă pentru faza lichidului, LT^{-1};
k_LA - coeficient global de transfer de masă, L^3T^{-1};
L - latura bazinului, L;
Nq - coeficientul de descărcare, [ecuția (10)];
n - viteza de rotație, T^{-1};
P - puterea consumată, W sau kW;
Sa - aria suprafeței active, [ecuația (11)], L^2;
$To = Y_N$ - criteriul eficienței [ecuația (15)], adim;
V - volumul bazinului, L^3;
Y_N - numărul de transfer modificat, [ecuația (15)], adim.

Litere grecești

Δ - diferența de concentrație;
ρ - densitatea lichidului, ML^{-3};
ν - viscozitatea cinematică a lichidului, L^2T^{-1};
σ - tensiunea superficială a lichidului, MT^{-2}.

Numere adimensionale

$Fr = n^2 d/g$ - Froude;
$Ne = P/n^3d^5$ - Newton;
$Re = nd^2/\nu$ - Reynolds;
$Sc = \nu/D$ - Schmidt;
$Y = G(\nu/g^2)^{1/3}/\Delta cd$ - Transfer;
$\sigma^* = \sigma/[\rho(\nu^4 g)^{1/3}]$ - Material.

Bibliografie

1. ASHLEY, K.I., HALL, H.J. și MAVINIC, D.S., Water Res. **25**, 1991, p. 1479
2. ASHLEY, K.I., MAVINIK, S.D., HALL, K.J., Water Res. **26**, 1992, p. 1289
3. KALINSKE, A.A, LASH, L.D. și SHELL, G.L., Water Sew. Works, **120**, nr. 7, 1973, p. 54
4. LAKIN, M.B., Water Res., **10**, 1976, p. 961
5. LANDBERG, G.G., GRAULICH, B.P. și KIPPLE, W.H., Water Res., **3**, 1969, p. 445
6. NEGULESCU, C.A.L., CUTE, E.M. și HARCEAG, V., Hidrotehnica, **27**, 1982, p. 282
7. OGNEAN, T., VAICUM, L.M., Modelarea proceselor de epurare biologică, Editura Academiei, București, 1987
8. OGNEAN, T., Water Sci. Technol., **26**, 1992, p. 2531
9. OGNEAN, T., Wat. Res., **27**, nr. 3, 1993, p. 477
10. ROBESCU, D. și PETROVICI, T., Hidrotehnica, **27**, 1982, p. 87
11. ROUSTON, M., International Symposium on Mixing, Paper C9, Mons, 1978
12. SCHMIDTKE, N.W. și HORVATH, J., Prog. Water Technol., **9**, 1977, p. 477
13. SCHMIT, F.L., THAYER, P. M. și REDMON, D.T., Proceedings 30 th Industrial Waste Conference, Purdue University, West Lafayette, IN, 1975
14. TAKASE, H., UNNO, H. și AKEHATA, T., Int. Chem. Eng., **24**, 1984, p. 128
15. ZLOKARNIK, M., Adv. Biochem. Eng. **11**, 1979, p. 157

Intrat în redacție: 18 X 1994

DANIELA LAVRIC
GHEORGHE SOARE
VASILE LAVRIC
OVIDIU MUNTEAN
EMIL DANCIU

Schimbătoare de căldură cu aripioare

Ia. Aspecte generale și fundamentale

C.Z.: 536. 27

This paper is a review of the main literature studies about the finned heat exchangers modelling and simulation. The aspects concerning air circulation through the heat exchanger component tubes are studied, as well as those involved in the thermal transfer from technological fluid to wall or from fin to air. A particular attention is devoted to the finned heat exchangers physical and mathematical, respectively, complete models, as well as to the calculation criterial relationship of the coefficient for the partial thermal transfer to air, α_2, fin efficiency, η_a, and friction coefficient, f. Details are also given about the influence the contact thermal resistance has upon the finned heat exchangers performance. This study is a useful tool for a correct technological sizing of this heat exchanger type.

Una din modalitățile de intensificare a transferului de căldură între două fluide, atunci când unul sau ambele sunt gaze, este extinderea suprafeței de schimb. Schimbătoarele de căldură cu suprafață extinsă sunt folosite pe scară largă în industria criogenică, la răcirea echipamentelor de calcul, a motoarelor autovehiculelor și a vehiculelor spațiale, în ingineria nucleară, în instalațiile de climatizare, în instalațiile în care sunt încălzite sau răcite fluide viscoase (industria alimentară), la fierberea și condensarea unor fluide care nu depun cruste, [1], la încălzirea sau răcirea sângelui în intervențiile chirurgicale [2] și, mai ales, pentru răcire în industria chimică și petrochimică.

Tabelul 1

AVANTAJELE ȘI DEZAVANTAJELE RĂCIRII CU AER ÎN RAPORT CU RĂCIREA CU APĂ

Agentul de răcire	Avantaje	Dezavantaje
Apă	1. Constante fizice favorabile (λ, ρ, c duc la valori ridicate ale coeficientului parțial de transfer) 2. Debite volumice mici pentru o sarcină dată și, deci, transport cu preț redus. 3. Investiții moderate pentru schimbătoare relativ compacte. 4. Independență de condiții climatice. 5. Ocupă spații reduse.	1. Surse limitate de ape dulci. 2. Cost ridicat pentru tehnologia și instalația de dedurizare și pentru turnul de răcire. 3. Coroziune mărită de poluarea chimică actuală. 4. Poluarea termică a apelor continentale; circa 80% din apa industrială este folosită pentru răciri. 5. Complicații constructive : șicane, manta, racorduri suplimentare. 6. Dificultatea detectării neetanșeităților. 7. Dificultăți datorate depunerii de cruste.
Aer	1. Sursă nelimitată (deocamdată). 2. Cheltuieli de exploatare mai reduse (cu 30%-50%). 3. Lipsa crustelor și a coroziunii în exteriorul țevilor. 4. Detectarea rapidă a coroziunii în exteriorul țevilor. 5. Montarea în aer liber. 6. Evitarea poluării termice. 7. Singura sursă în zone aride.	1. Constante fizice nefavorabile, cu efect parțial compensat prin extinderea suprafeței înspre aer (aripioare). 2. Investiții mai mari (de 2-3 ori). 3. Debite volumice mari, deci ventilatoare mari, cu consum important de energie la vehicularea aerului printre țevi și aripioare (prohibitiv peste 2% din căldura preluată). 4. Dependență de condițiile climatice (se recomandă ca 80% din căldura disipată în aer să aibă loc la temperaturi ale fluidului tehnologic mai mari de 60^0C). 5. Ocupă teren agricol întins. 6. Necesitatea jaluzelelor pentru recircularea aerului și a unei serpentine cu abur pentru decongelare (în zone foarte reci).

Ing. DANIELA LAVRIC, dr.ing. GHEORGHE SOARE, ing. VASILE LAVRIC, prof. dr. ing. OVIDIU MUNTEAN și prof. dr. ing. EMIL DANCIU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

Utilizarea acestui tip de schimbător de căldură se extinde atât datorită compactității sale (suprafață specifică mare, posibilitatea realizării unor schimbătoare care să respecte limitările de dimensiuni și greutate impuse de instalațiile în care se montează), cât și datorită avantajelor pe care le are aerul ca purtător de căldură. O comparație între cei mai utilizați agenți de răcire în instalațiile industriale, apa și aerul, este prezentată în tabelul 1.

Lucrarea își propune evidențierea principalelor aspecte legate de modelarea fizică și matematică a unei clase importante de schimbătoare compacte, și anume cele cu suprafață extinsă. Sunt trecute în revistă și analizate critic principalele lucrări publicate în literatură privind, în special, răcirea cu aer în schimbătoare de căldură cu țevi cu aripioare elicoidale.

Tipuri de extinderi de suprafață

Schimbătoarele de căldură răcite cu aer sunt alcătuite, în general, din fascicule de țevi nervurate (în interior, în exterior, sau de ambele părți), sau din plăci nervurate. În figura 1 este schițată o secțiune longitudinală printr-un tip obișnuit de răcitor cu aer.

Răcitorul conține, de obicei, două sau mai multe fascicule de țevi, plasate alăturat. La schimbătoarele de căldură cu țevi cu aripioare elicoidale încastrate, fabricate în România, se utilizează un număr de tuburi pe șir la o secție (fascicul) de 11, 14, 18, 22, 26, 30 sau 34. În unele cazuri fasciculele nu sunt identice și servesc la răcirea a două fluxuri de fluide diferite. Țevile sunt plasate intercalat pe 4-8 șiruri (de obicei 4 sau 6;mai rar 8), așezarea fiind, în general, în triunghi echilateral. Distanța dintre două rânduri de tuburi reprezintă, în mod obișnuit, pasul pe verticală (p_H), iar distanța între două țevi succesive într-un rând, pasul pe orizontală (p_B).

Pentru a se obține un transfer de căldură cât mai bun, aerul este circulat forțat peste fasciculele de țevi cu ajutorul ventilatoarelor. Construcțiile cele mai frecvent utilizate (ca modalități de amplasare a ventilatoarelor față de schimbătorul de căldură), sunt prezentate în tabelul 2.

Aripioarele pot fi realizate prin : sudare, lipire, încastrare, extrudere, turnare [3, 6]. Pentru obținerea unei eficacități corespunzătoare a nervurilor, acestea trebuie să fie construite dintr-un material cu conductivitate termică ridicată (Cu, Al) și la aplicarea lor să se asigure un contact intim între nervură și suprafața de bază. În tabelul 3 sunt prezentate câteva tipuri de aripioare.

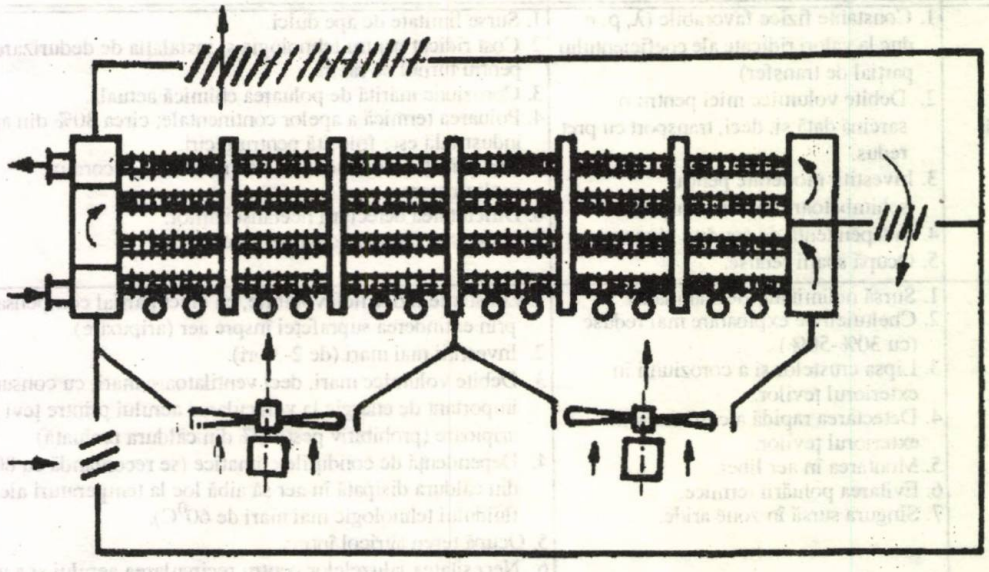
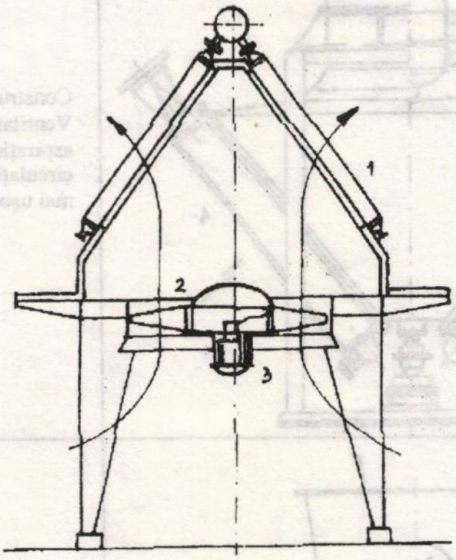
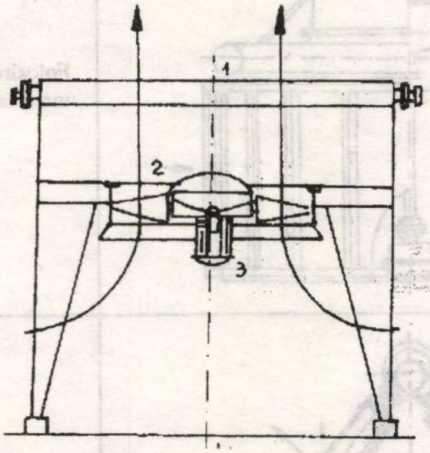
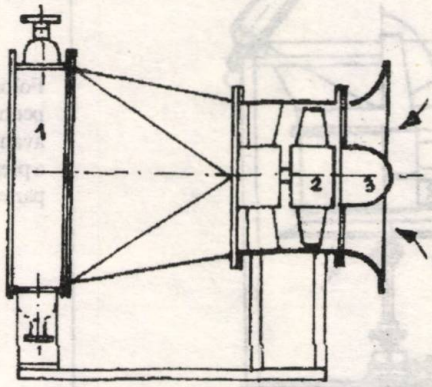
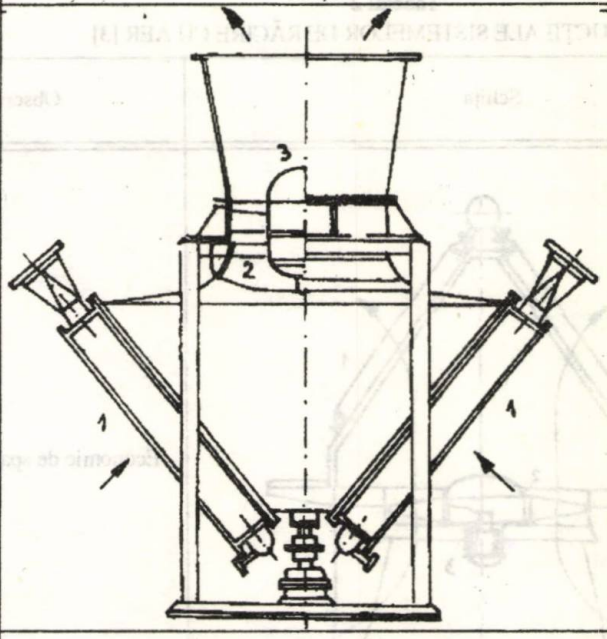
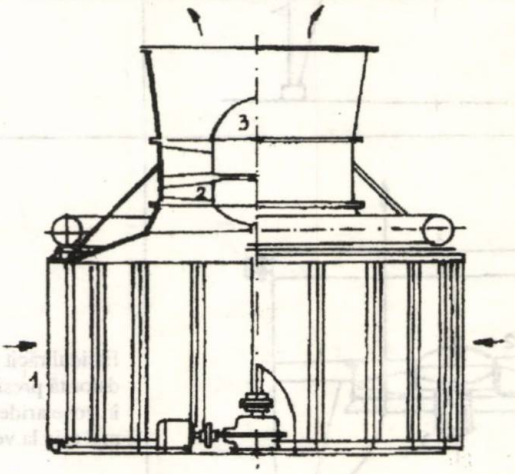
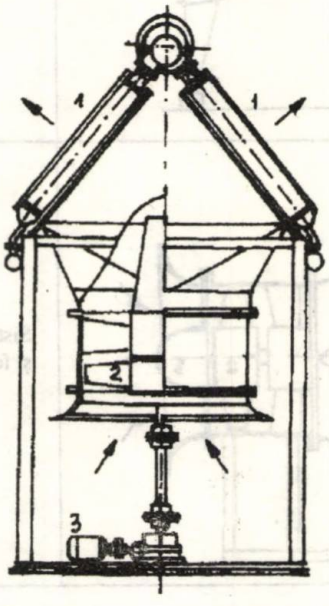


Fig.1 Secțiune longitudinală printr-un schimbător cu aripioare obișnuit

Tabelul 2

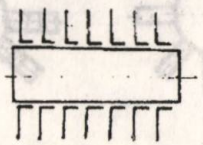
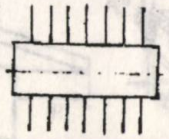
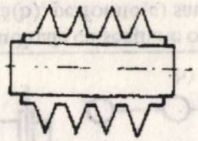
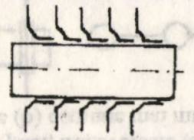
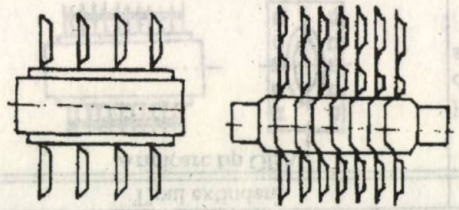
CONSTRUCȚII ALE SISTEMELOR DE RĂCIRE CU AER [3]

Construcția	Schița	Observații
Tip acoperiș		Economie de spațiu
Orizontală		Fluidul răcit circulă prin țevi datorită presiunii proprii. Folosit în zone aride. Consum de putere mai mic la ventilatoare.
Verticală		Sisteme de capacitate mică și foarte mică

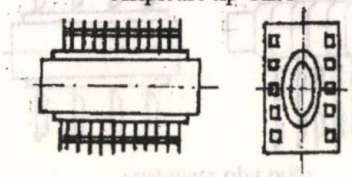
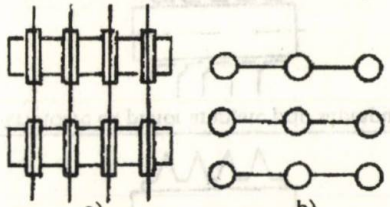
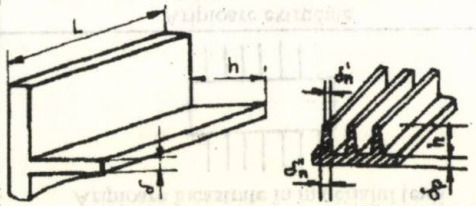
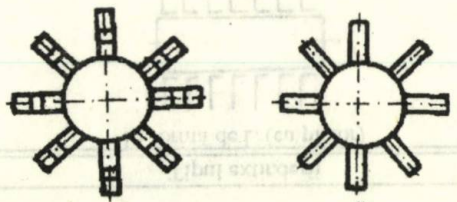
Construcția	Schița	Observații
În V		Construcție mai puțin greoaie. Ventilatorul lucrează pe aspirație cu uniformizarea circulației aerului. Întreținere mai ușoară.
Circulară		Folosire la sisteme industriale de mare capacitate.
De capăt		Folosite drept condensatoare pentru coloane cu vid. Au avantajul economiei de spațiu și a pierderii minime de presiune de partea produsului condensat.

Tabelul 3

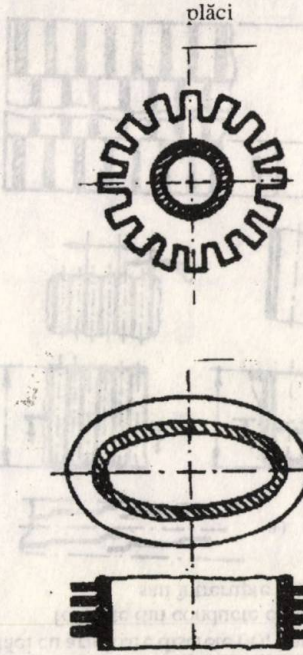
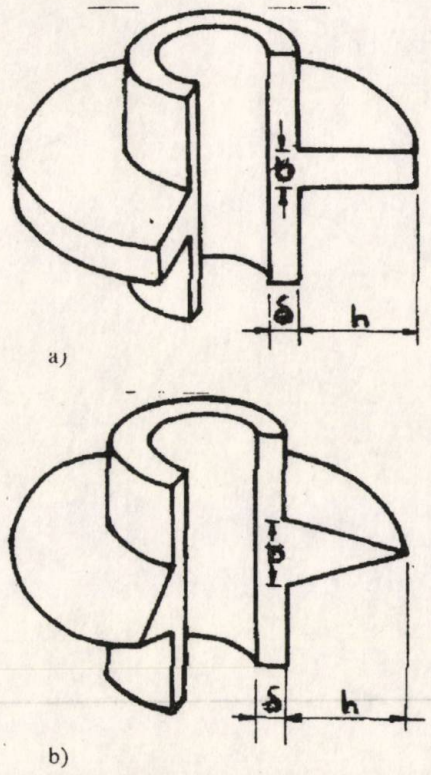
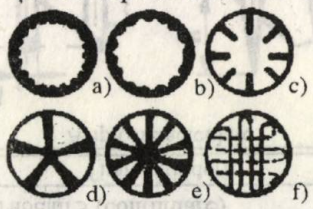
TIPURI DE ARIPIOARE ŞI CARACTERISTICILE LOR

Tipul extinderii	Realizare	Material	Domeniu de utilizare	Avantaje	Dezavantaje	Bibliografie
În formă de L (cu picior) 	Bobinare pe țeavă	Al	Temperatură <100^{0}C	Cost redus	Adeziune redusă la țeavă. Rezistență de contact mare.	3
Aripioare încastrate în materialul țevii 	Încastrare	Al	Temperatură <400^{0}C	Fiabilitate mai mare și rezistența de contact mai mică decît în cazul (1-înformă de L)	Rezistența termică de contact depinde de precizia cu care se realizează încastrarea	
Aripioare extrudate 	Extrudere	Al	Medii corozive, sau cînd țevile se stropesc cu apă (răcire hibridă)	Contact foarte bun aripioară-țeavă. Construcție robustă	Preț de cost ridicat	
Aripioare cu picior aranjate prin suprapunere 	Bobinare pe țeavă	Al	Temperatură <120^{0}C	Piciorul dublu asigură o protecție mai bună împotriva coroziunii decît în cazul (1)	Ca în cazul (1)	
Aripioare tip Forgò 	Aripioare susținute de coliere	Al 99,5%		Conductivitate termică mare, greutate mică. Coeficienți buni de transfer termic.		

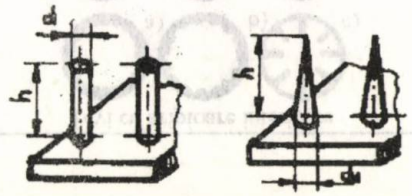
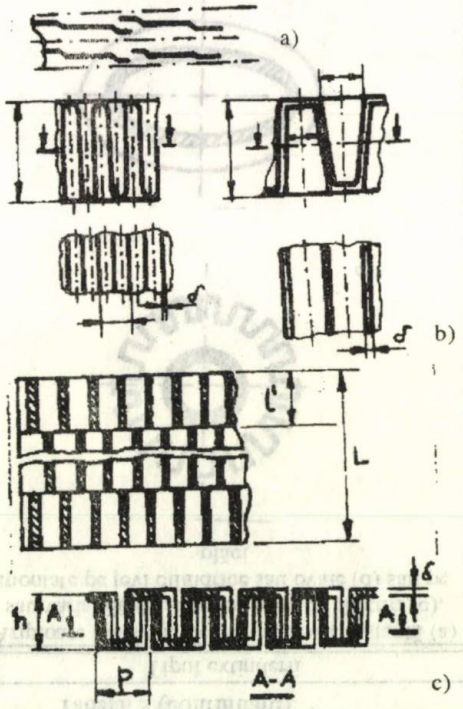
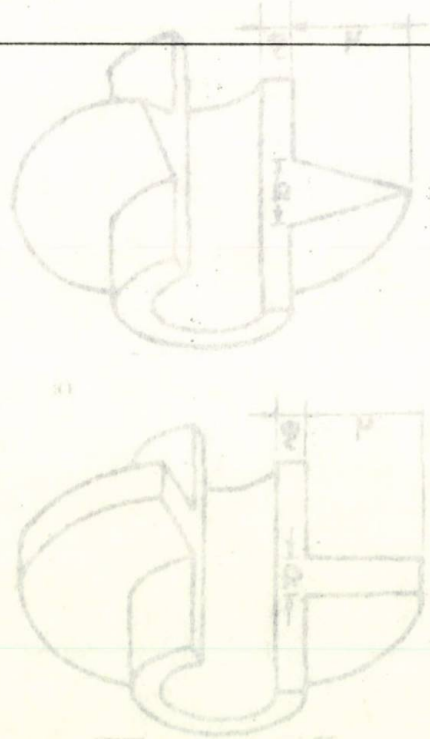
Tabelul 3 (continuare)

Tipul extinderii	Realizare	Material	Domeniu de utilizare	Avantaje	Dezavantaje	Bibliografie
Aripioare tip GEA 	Rigidizate şi distanţate cu sârmă		Condensatoare răcite direct cu aer			
Aripioare plan, transversale (a), sau longitudinale (b) comune mai multor ţevi  a) b)	Încastrare	Al	Radiatoare de autovehicule; tehnica climatizării		Coeficienţi mici de transfer termic. La o cădere de presiune dată, necesită suprafaţă de transfer termic mai mare decît cele cu ţevi netede.	3÷ 6
Aripioare longitudinale cu secţiune constantă (a) sau variabilă(b), perforate(c) sau nu (d)  a) b)  c) d)	Încastrare, turnare, sudare, tragere	Al, Cu, OL	Răcire motoare, răcire componente electronice, răcire medii viscoase	Pierderi hidraulice mici, rezistenţă la murdărire, coeficienţi buni de transfer termic		3, 6 +10

Tabelul 3 (continuare)

Tipul extinderii	Realizare	Material	Domeniu de utilizare	Avantaje	Dezavantaje	Bibliografie
Aripioare transversale cu secțiune constantă (a) sau variabilă (b), continue sau cu tăieturi (c), montate pe țevi cilindrice sau ovale (d) sau pe plăci 	Turnare, cositorire, încastrare, extrudere		Schimbătoarele de căldură cu țevi ovale au coeficienți buni de transfer termic, rezistență hidraulică mică			6÷33
Țevi cu aripioare interioare 	Deformarea țevii, cositorire		Tehnica frigului și a climatizării, răcitoare de ulei, preîncălzitoare de apă cu abur saturat	Coeficienți buni de transfer termic		6, 7, 34

Tabelul 3 (continuare)

Tipul extinderii	Realizare	Material	Domeniu de utilizare	Avantaje	Dezavantaje	Bibliografie
Aripioare aciculare 	Turnare		Răcire componente electronice	Coeficienți buni de transfer termic	Căderi de presiune mari	6, 35, 36
Plăci cu aripioare discrete (a), sau cu suprafețele formate din conducte continue (b), sau întrerupte (c) 						6, 9, 37, 46

Bibliografie

1. PANITSIDIS, H., GRESHAM, R. D. și WEATWATER, J. W., Int. J. Heat Mass Transfer, **18**, 1975, p. 37
2. VICK, B. și WELLS, R. G., Int. J. Heat Mass Transfer, **29**, 1980, p. 1881
3. DĂNILĂ, M. și MUȘĂTESCU, V., Răcirea cu aer în industrie, Ed. Tehnică, București, 1984
4. LOCKWOOD, F. C. și MALILA, D., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. , **59**, 1937, p. 563
5. SABOYA, F. E. M. și SPARROW, E. M., Int. J. Heat Mass Transfer, **19**, 1976, p. 41
6. POPA, B., THEIL, H. și MĂDĂRĂȘAN, T., Schimbătoare de căldură industriale, Ed. Tehnică, București, 1977
7. KERN, D. Q., Process heat transfer, Mc Grow Hill, New York, 1950
8. TOLUBINSKY, V. I. și ZOZULYA, N. V., Heat exchangers : design and theory sourcebook, Mc Grow Hill, New York, 1974
9. GUGLIELMINI, G., NANNEI, E. și TANDA, G., Int. J. Heat Mass Transfer, **30**, 1987, p. 1941
10. WISNIAK, J. și REINEL, C., The Can. J. Chem. Engng. , **50**, 1972, p. 136
11. BRIGGS, D. E. și YOUNG, E. H., Chem. Engng. Prog. Symp. Ser. , **59**, 1963, p. 1
12. LONDON, A. L., KAYS, W. M. și JOHNSON, D. W., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. , **74**, 1952, p. 1167
13. PERRY, R. H., Chemical Engineering Handbook, Mc Grow Hill, New York, 1973
14. PAVLOV, F. C., ROMANKOV, G. P. și NOSKOV, A. A., Procese și aparate în ingineria chimică. Exerciții și probleme, Ed. Tehnică, București, 1981
15. SABOYA, F. E. M. și SPARROW, E. M., J. Heat Transfer, **96**, 1974, p. 265
16. SPARROW, E. M. și CHASTAIN, S. R., Int. J. Heat Mass Transfer, **29**, 1986, p. 1185
17. SPARROW, E. M. și PRESTON, C. S., Int. J. Heat Mass Transfer, **29**, 1986, p. 831
18. HUGE, E. C., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. , **59**, 1937, p. 573
19. PIERSON, O. L., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. , **59**, 1937, p. 563
20. GRIMISON, E. D., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. , **60**, 1938, p. 382
21. JAMESON, S. L., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. , **67**, 1945, p. 643
22. SCHMIDT, T. E., Institute of Mechanical Engineering and Am. Soc. Mech. Engrs. , Proc. Sirc. on Heat Transfer, sec. II, Londra, 1950, p. 185
23. WARD, D. J., YOUNG, E. H., Chem. Engng. Proc. Symp. Ser. , **29**, 1959, p. 37
24. MIRCOVIC, Z., Heat exchangers : design and theory sourcebook, Mc Grow Hill, New York, 1974.
25. CHATILLON, M., Buletin du Centre de Recherches et d'essais de Chaton, **13**, 1965
26. VAMPOLA, J., Chem. Techn., **17**, Jg. Heft, 1, 1965
27. ZOZULIA, N. V., KALININ, B. L. și HAVIN, A. A., Teploenergetika, **6**, 1976
28. KROGER, D. C., Int. J. Heat Mass Transfer, **29**, 1986, p. 1119
29. SCHULENBERG, F. J., Chem. Ing. Tech., **37**, 1965, p. 799
30. ZHUKAUSKAS, A. A., VLINSKAS, R. V., ZINYAVICHYUS, F. V., I. C. E. , **28**, 1988, p. 527
31. IDEM, S. A., JUNG, C., GONZALEZ, G. J., GOLDSCHMIDT, V. W., Int. J. Heat Mass Transfer, **30**, 1987, p. 1733
32. LEE, Y. N., Int. J. Heat Mass Transfer, **29**, 1986, p. 1553
33. HILDING, W. E., COOGAN, C. H., Ier Symposium on Air Cooled Heat Exchangers. A. S. M. E. , New York, 1964, p. 57
34. HU, M. H. și CHANG, Y. P., J. Heat Transfer, **95**, 1973, p. 332
35. SPARROW, E. M. și VEMURI, S. B., Int. J. Heat Mass Transfer, **29**, 1986, p. 359
36. SPARROW, E. M., Int. J. Heat Mass Transfer, **34**, 1991, p. 589
37. DUBROVSKY, E. V., VASILIEV, V., Int. J. Heat Mass Transfer, **31**,1988, p. 807
38. BRATU, E. M., Operații unitare în ingineria chimică, Ed. Tehnică, București, 1985
39. DONOVAN, R. C. și ROHRER, W. M., J. Heat Transfer, **93**, 1971, p. 41
40. HAN, L. S., ASME Paper 60-WA-41, 1960
41. MANZOOR, M., Heat flow through extended surface heat exchangers, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg,1984
42. GARTNER, K. A. și CARNOVOS, T. C., J. Heat Transfer, **82**, 1960, p. 279
43. KULKARNI, M. V. și YOUNG, E. H., Chem. Eng. Progr. , **62**, 1966, p. 69
44. UNÄL, H. C., Int. J. Heat Mass Transfer, **30**, 1987, p. 1465
45. UNÄL, H. Y., Int. J. Heat Mass Transfer, **31**, 1988, p. 1483
46. KAYS, W. M. și LONDON, A. L., Hochleistungswarmeubertrager, Academie Verlag Berlin, 1973
47. DOBRINESCU, D., Procese de transfer termic și utilaje specifice, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983
48. YOUNG, E. H. și BRIGGS, D. E., Chem. Eng. Progress, **61**, 1965, p. 71
49. KULHARNI, M. V., YOUNG, E. H., Chem. Eng. Progress, **62**, 1966, p. 69
50. BARBER, J. R., Int. J. Heat Mass Transfer, **14**, 1971, p. 751
51. MIKIC, B. B., Int. J. Heat Mass Transfer, **17**, 1974, p. 205
52. SPARROW, E. M. și NIEWERTH, E. R., Int. J. Heat Mass Transfer, **11**, 1968, p. 377
53. ȘTEFĂNESCU, D. și LECA, A., Transfer de căldură și masă. Teorie și aplicații, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983
54. BOLLE, L., Int. J. Heat Mass Transfer, **19**, 1976, p. 443
55. ISACENKO, V. P., OSIPOVA, V. A. și SUKOMEL, A. S., Heat Transfer, Mir Moscow, 1977
56. ROBINSON, K. K. și BRIGGS, E. D., Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. , **62**, 1964, p. 10
57. KRAUS, D. Q. și KERN, A. D., Extended surface heat teansfer, Mc Grow Hill, New York, 1972
58. TINAUT, F. V., MELGAR, A. și RAHMAN ALI, A. M., Int. J. Heat Mass Transfer, **35**, 1992, p. 1659

Continuarea articolului în Revista de Chimie, 46, nr. 4, 1995

ALEXANDRU ŞTEFAN
CORNEL CINCU

Determinări reometrice la eforturi de forfecare mici

C.Z.: 678. 532. 135

This paper describes the principle of a method for rheometric determinations at low shearing stresses, using the flowing geometry corresponding to an inclined plane.

From the rheometric curves shearing stress/rate of strain, the fluids rheological behaviour can be characterized and the rheological parameters of the relevant constituve equations can be determined by using the shear values.

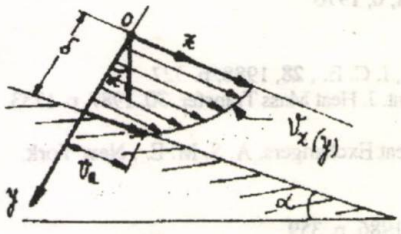


Fig.1. Geometria curgerii

Se consideră curgerea unidirecţională în regim staţionar în lungul unei suprafeţe plane înclinate a fluidelor nenewtoniene (fig.1) cu proprietăţi reologice nespecificate şi regim laminar de curgere.

Fluidul nu aderă la suprafaţa solidă. Acest caz de curgere poate fi utilizat la determinarea proprietăţilor reologice ale fluidelor nenewtoniene la eforturi de forfecare mici.

Distribuţia vitezei de curgere este :

$$v_x(y) = v_a + \int_y^{\delta} \left(-\frac{dv_x}{dy}\right) dy \qquad (1)$$

La $y=0$ (suprafaţa liberă a fluidului) efortul de forfecare este nul şi deci gradientul vitezei de curgere este nul, deoarece rezistenţa aerului asupra curgerii se neglijează.

La $y=\delta$ (suprafaţa solidă) fluidul alunecă cu viteza v_a.

Debitul volumetric de fluid în curgere pe unitatea de adâncime a planului înclinat este :

$$D_v = \int_0^{\delta} v_x(y)\,dy \cdot 1 = \int_0^{\delta} \left[v_a + \int_y^{\delta} \left(-\frac{dv_x}{dy}\right) dy \right] dy = \int_0^{\delta} v_a\,dy + \int_0^{\delta} \left[\int_y^{\delta} \left(-\frac{dv_x}{dy}\right) dy \right] dy =$$

$$= v_a\delta + \left[\int_y^{\delta} \left(-\frac{dv_x}{dy}\right) dy \right] \cdot y\Big|_0^{\delta} - \int_0^{\delta} y \left(\frac{dv_x}{dy}\right) dy = v_a\delta + \int_{\delta}^{\delta} \left(-\frac{dv_x}{dy}\right) dy \cdot \delta - \int_0^{\delta} \left(-\frac{dv_x}{dy}\right) dy \cdot 0 +$$

$$+ \int_0^{\delta} y \left(-\frac{dv_x}{dy}\right) dy = v_a\delta + \int_0^{\delta} y \left(-\frac{dv_x}{dy}\right) dy \quad , \quad \text{în } m^3 \cdot s^{-1} \cdot m^{-1} \qquad (2)$$

Derivata parţială a ecuaţiei (2) la valori constante ale unghiului α (înclinarea planului) în raport cu

Conf.dr.ing. ALEXANDRU ŞTEFAN, conf.dr.ing. CORNEL CINCU, Universitatea Politehnica Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială

grosimea filmului de fluid δ (se are în vedere faptul că viteza de alunecare variază cu α) este:

$$\left(\frac{\partial D_v}{\partial \delta}\right)_\alpha = \left[\frac{\partial}{\partial \delta}(v_a \delta)\right]_\alpha + \left\{\frac{\partial}{\partial \delta}\left[\int_0^\delta y\left(-\frac{dv_x}{dy}\right)dy\right]\right\}_\alpha = v_a + \delta\left(\frac{\partial v_a}{\partial \delta}\right)_\alpha + \delta\left(-\frac{dv_x}{dy}\right)_{y=\delta} \quad (3)$$

Se înmulțește cu δ/D_v toți termenii ecuației (3):

$$\left(\frac{\delta \partial D_v}{D_v \partial \delta}\right)_\alpha = v_a\frac{\delta}{D_v} + \frac{\delta^2}{D_v}\left(\frac{\partial v_a}{\partial \delta}\right)_\alpha + \frac{\delta^2}{D_v}\left(-\frac{dv_x}{dy}\right)_{y=\delta};$$

$$\left(\frac{\partial \ln D_v}{\partial \ln \delta}\right)_\alpha = v_a\frac{\delta}{D_v} + \frac{\delta v_a}{D_v}\left(\frac{\delta \partial v_a}{v_a \partial \delta}\right)_\alpha + \frac{\delta^2}{D_v}\left(-\frac{dv_x}{dy}\right)_{y=\delta};$$

$$\left(\frac{\partial \ln D_v}{\partial \ln \delta}\right)_\alpha = v_a\frac{\delta}{D_v} + v_a\frac{\delta}{D_v}\left(\frac{\partial \ln v_a}{\partial \ln \delta}\right)_\alpha + \frac{\delta^2}{D_v}\left(-\frac{dv_x}{dy}\right)_{y=\delta};$$

$$\left(\frac{\partial \ln D_v}{\partial \ln \delta}\right)_\alpha = v_a\frac{\delta}{D_v}\left[1 + \left(\frac{\partial \ln v_a}{\partial \ln \delta}\right)_\alpha\right] + \frac{\delta^2}{D_v}\left(-\frac{dv_x}{dy}\right)_{y=\delta}; \quad (4)$$

Se notează: $p = \left(\frac{\partial \ln \delta}{\partial \ln D_v}\right)_\alpha$ parametrul care se determină experimental din panta dreptei obținută reprezentând într-o diagramă dublu logaritmică δ - D_v:

$$\frac{1}{p} = v_a\frac{\delta}{D_v}\left[1 + \left(\frac{\partial \ln v_a}{\partial \ln \delta}\right)_\alpha\right] + \frac{\delta^2}{D_v}\left(-\frac{dv_x}{dy}\right)_{y=\delta} \quad (5)$$

Din ecuația (5) se explicitează viteza de deformare prin forfecare la suprafața planului înclinat:

$$\left(-\frac{dv_x}{dy}\right)_{y=\delta} = \frac{D_v}{\delta^2}\left\{\frac{1}{p} - A\left[1 + \left(\frac{\partial \ln v_a}{\partial \ln \delta}\right)_\alpha\right]\right\} \quad (6)$$

în care $A=v_a\,\delta/D_v$ este debitul volumetric adimensional raportat la adâncimea planului înclinat sau fracția din debitul volumetric total raportat la adâncimea planului înclinat, care alunecă la perete. În cazul aderenței la suprafața planului înclinat (v_a=0, A=0) ecuația (6) se scrie sub forma:

$$\left(-\frac{dv_x}{dy}\right)_{\substack{y=\delta \\ v_a=0}} = \frac{D_v}{p\delta^2} \quad (7)$$

Deoarece curgerea este liberă (sub acțiunea propriei greutăți a fluidului) efortul de forfecare la suprafața planului înclinat este:

$$\tau_0 = \rho g \delta \sin\alpha \quad (8)$$

Utilizând ecuațiile (7) și (8) se poate construi diagrama efort de forfecare-viteză de deformare prin forfecare pe baza curbei ln δ-ln D_v în ipoteza aderenței la suprafața planului înclinat (v_a= 0).

Din ecuația constitutivă nespecificată a fluidului nenewtonian se obține:

$$-\frac{dv_x}{dy} = f(\tau_{yx}) \quad (9)$$

iar din ecuația de conservare a momentului linear se obține succesiv:

$$-\frac{dp}{dx} = \frac{d\tau_{yx}}{dy} = K_1$$

$$\tau_{yx} = K_1 y\,,$$

din condiția la limită: $y = \delta$; $\tau_{yz} = \tau_o$ rezultă $K_1 = \tau_o/\delta$ și

$$\tau_{yx} = \tau_0 \frac{y}{\delta} \tag{10}$$

Substituind ecuațiile (9) și (10) în ecuația (2) se obține:

$$D_v = v_a\delta + \int_0^{\delta} yf(\tau_{yx})\,dy\,.$$

Se schimbă variabila de integrare y cu τ_{yx}:

$$y = \tau_{yx}\frac{\delta}{\tau_0}\,, \quad dy = \frac{\delta}{\tau_0}d\tau_{yx}\,; \quad y=0\,, \quad \tau_{yx}=0\,,$$

$$D_v = v_a\delta + \frac{\delta^2}{\tau_0^2}\int_0^{\tau_0} \tau_{yx} f(\tau_{yx})\,d\tau_{yx} \tag{11}$$

Din analiza ecuației (11) se poate deduce că pentru $v_a = 0$:

$$\frac{D_v}{\delta^2} = \frac{1}{\tau_0^2}\int_0^{\tau_0} \tau_{yx} f(\tau_{yx})\,d\tau_{yx}\,, \tag{12}$$

cantitatea D_v/δ^2 este o funcție unică de efortul de forfecare la suprafața planului înclinat, τ_o. Această concluzie este analoagă cu cea obținută de Weissenberg-Rabinowitsch pentru curgerea prin capilare.

În cazul alunecării la perete ($v_a \neq 0$) se diferențiază ecuația (11) în raport cu τ_0 pentru δ = constant și se obține succesiv:

$$\left(\frac{\partial D_v}{\partial \tau_0}\right)_\delta = \left[\frac{\partial}{\partial \tau_0}(v_a\cdot\delta)\right]_\delta + \left[\frac{\partial}{\partial \tau_0}\left(\frac{\delta^2}{\tau_0^2}\int_0^{\tau_0}\tau_{yx}f(\tau_{yx})\,d\tau_{yx}\right)\right]_\delta, \tag{13}$$

se înmulțește ecuația (13) cu τ_0/D_v:

$$\left(\frac{\tau_0\partial D_v}{D_v\partial \tau_0}\right)_\delta = \frac{\tau_0}{D_v}\left[\frac{\partial}{\partial \tau_0}(v_a\cdot\delta)\right]_\delta + \frac{\tau_0}{D_v}\left[\frac{\partial}{\partial \tau_0}\left(\frac{\delta^2}{\tau_0^2}\int_0^{\tau_0}\tau_{yx}f(\tau_{yx})\,d\tau_{yx}\right)\right]_\delta,$$

$$\left(\frac{\partial \ln D_v}{\partial \ln \tau_0}\right)_\delta = \frac{\tau_0\delta}{D_v}\left(\frac{\partial v_a}{\partial \tau_0}\right)_\delta + \frac{\tau_0}{D_v}\left[-\frac{2\delta^2}{\tau_0^3}\int_0^{\tau_0}\tau_{yx}f(\tau_{yx})\,d\tau_{yx}\right]_\delta + \frac{\tau_0}{D_v}\left(\frac{\delta^2}{\tau_0^2}\tau_0 f(\tau_0)\right)_\delta,$$

$$\left(\frac{\partial \ln D_v}{\partial \ln \tau_0}\right)_\delta = \frac{v_a\delta}{D_v}\left(\frac{\tau_0\partial v_a}{v_a\partial \tau_0}\right)_\delta - \left(\frac{2\delta^2}{D_v\tau_0^2}\int_0^{\tau_0}\tau_{yx}f(\tau_{yx})\,d\tau_{yx}\right)_\delta + \left(\frac{\delta^2}{D_v}f(\tau_0)\right)_\delta,$$

$$\left(\frac{\partial \ln D_v}{\partial \ln \tau_0}\right)_\delta = \frac{v_a\delta}{D_v}\left(\frac{\partial \ln v_a}{\partial \ln \tau_0}\right)_\delta - \left(\frac{2\delta^2}{D_v\tau_0^2}\int_0^{\tau_0}\tau_{yx}f(\tau_{yx})\,d\tau_{yx}\right)_\delta + \left(\frac{\delta^2}{D_v}f(\tau_0)\right)_\delta, \tag{14}$$

ținând seama de ecuația (8) se obține:

$$(\partial \ln \tau_0)_\delta = \left(\frac{\partial \tau_0}{\tau_0}\right)_\delta = \frac{\rho g\delta\partial \sin\alpha}{\rho g\delta \sin\alpha} = (\partial \ln \sin\alpha)_\delta$$

şi ecuaţia (14) devine:

$$\left(\frac{\partial \ln D_v}{\partial \ln \sin\alpha}\right)_\delta = A\left(\frac{\partial \ln v_a}{\partial \ln \sin\alpha}\right)_\delta - \left(\frac{2\delta^2}{D_v \tau_0^2}\int_0^{\tau_0} \tau_{yx} f(\tau_{yx})\, d\tau_{yx}\right)_\delta + \frac{\delta^2}{D_v}\left(-\frac{dv_x}{dy}\right)_{y=\delta} \quad (15)$$

Din ecuaţia (11) se obţine:

$$\frac{\delta^2}{\tau_0^2}\int_0^{\tau_0} \tau_{yx} f(\tau_{yx})\, d\tau_{yx} = D_v - v_a\delta = D_v\left(1-\frac{v_a\delta}{D_v}\right) = D_v(1-A),$$

şi deci ecuaţia (15) devine :

$$\left(\frac{\partial \ln D_v}{\partial \ln \sin\alpha}\right)_\delta = A\left(\frac{\partial \ln v_a}{\partial \ln \sin\alpha}\right)_\delta - 2(1-A) + \frac{\delta^2}{D_v}\left(-\frac{dv_x}{dy}\right)_{y=\delta}. \quad (16)$$

Se notează: $\beta = \left(\frac{\partial \ln v_a}{\partial \ln \sin\alpha}\right)_\delta$

şi ecuaţia (16) se scrie sub forma:

$$\left(\frac{\partial \ln D_v}{\partial \ln \sin\alpha}\right)_\delta = A\beta - 2(1-A) + \frac{\delta^2}{D_v}\left(-\frac{dv_x}{dy}\right)_{y=\delta}. \quad (17)$$

Deoarece: $(\partial \ln \tau_0)_\delta = \left(\frac{\partial \tau_0}{\tau_0}\right)_\delta = \left[\frac{\partial(\rho g \delta \sin\alpha)}{\rho g \delta \sin\alpha}\right]_\delta = (\partial \ln \delta)_\alpha = (\partial \ln \sin\alpha)_\delta,$

din ecuaţia (5) se obţine cantitatea:

$$\frac{\delta^2}{D_v}\left(-\frac{dv_x}{dy}\right)_{y=\delta} = \frac{1}{p} - A\left[1+\left(\frac{\partial \ln v_a}{\partial \ln \sin\alpha}\right)_\delta\right] = \frac{1}{p} - A(1+\beta) \quad (17')$$

care introdusă în ecuaţia (17) duce la relaţia:

$$\left(\frac{\partial \ln D_v}{\partial \ln \sin\alpha}\right)_\delta = A\beta - 2(1-A) + \frac{1}{p} - A(1+\beta) = \frac{1}{p} + A - 2. \quad (18)$$

Din punct de vedere fizic, grosimea filmului de fluid δ, este funcţie de D_v şi α. Deoarece grosimea filmului de fluid δ scade cu creşterea unghiului α, se notează:

$$p' = -\left(\frac{\partial \ln \delta}{\partial \ln \sin\alpha}\right)_{D_v} = \frac{\left(\frac{\partial \ln D_v}{\partial \ln \sin\alpha}\right)_\delta}{\left(\frac{\partial \ln D_v}{\partial \ln \delta}\right)_\alpha}. \quad (19)$$

Ţinând seama de ecuaţia (18) şi notaţia $p = \left(\frac{\partial \ln \delta}{\partial \ln D_v}\right)_\alpha$, ecuaţia (19) se scrie sub forma:

$$-p' = -\frac{1/p + A - 2}{1/p}, \quad (20)$$

$$2p + p' = 1 + pA.$$

Ecuaţia (20) permite o analiză a valorilor posibile pentru p,p' şi A. Deoarece A este o fracţie din debitul volumetric total raportat la adâncimea planului înclinat, care alunecă la perete, rezultă că A ia

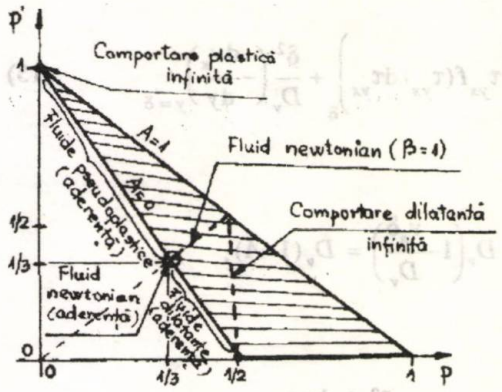


Fig.2. Valori posibile pentru p și p'

valori între 0 și 1, valoarea $A = 0$ corespunde cazului aderenței la perete, iar $A=1$ corespunde profilului plan al vitezei de curgere (alunecare totală, fluid ideal).

Deoarece grosimea filmului de fluid, δ crește cu creșterea debitului volumetric D_v la α=constant rezultă că $p > 0$ și deoarece grosimea filmului de fluid δ scade cu creșterea unghiului α, conform (19), rezultă că $p' > 0$.

Deci, p și p' sunt mărimi pozitive indiferent de comportarea reologică a fluidului.

Dintr-o reprezentare p'-p conform ecuației (20):

$$p' = p\,(A-2)+1 \tag{21}$$

se pot determina valorile posibile pentru p și p'.

Pentru A=0, ecuația (21) devine:

$$p' = 1-2p \tag{22}$$

Pentru A=1, ecuația (21) devine:

$$p'=1-p \tag{23}$$

Conform triunghiului haşurat din figura 2 rezultă că $p \in [0{,}5;\ 1]$ și $p' \in [0;\ 1]$.

Determinând experimental valorile p și p' (măsurând grosimea filmului de fluid pentru diverse valori ale debitului volumetric D_v și unghiul α) se poate calcula debitul adimensional A din ecuația (21) și viteza de alunecare din relația $A = v_a\,\delta / D_v$.

Cazuri particulare

Fluide pentru care $v_a = 0$; $(A = 0)$

În figura 2 acest caz este reprezentat de dreapta a cărei ecuație este (22). Toate fluidele newtoniene sunt reprezentate de punctul (1/3, 1/3). Fluidele pseudoplastice corespund domeniului $0 < p < 1/3$ și $1/3 < p' < 1$. Fluidele dilatante corespund domeniului $1/3 < p < 1/2$ și $0 < p' < 1/3$.

Punctele pentru care p=0 și p'=1 corespund comportării reologice pseudoplastice practic infinite; p = 0,5 și p' = 0 corespund comportării reologice dilatante practic infinite. Profilele vitezelor de curgere pentru comportarea reologică extremă sunt reprezentate în figurile 3 și 4.

Pentru fluidele pseudoplastice infinite efortul de forfecare este constant și se notează această valoare cu $\bar{\tau}$, iar profilul vitezei de curgere este plan paralel. Grosimea filmului de fluid se determină din relația:

$$\delta = \frac{\bar{\tau}}{\rho g \sin\alpha} \tag{24}$$

Pentru fluidele dilatante infinite profilul vitezei de curgere este linear cu viteza de deformare prin forfecare constantă a.

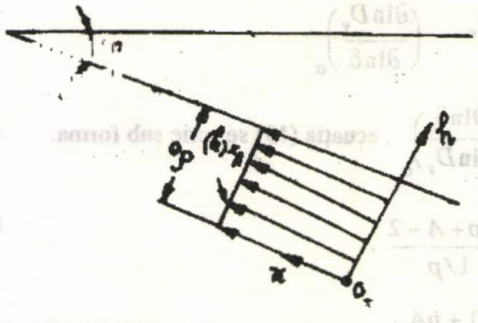


Fig.3. Profilul vitezei de curgere pentru un fluid pseudoplastic infinit

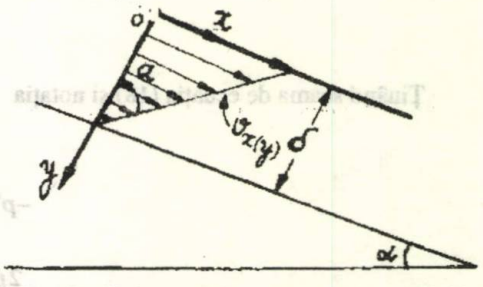


Fig.4.Profilul vitezei de curgere pentru un fluid dilatant infinit

Debitul volumetric se calculează din ecuația (2) pentru v_a=0:

$$D_v = \int_0^{\delta} y a dy = \frac{a\delta^2}{2} \tag{25}$$

în care $a = -dv_x/dy$.

Viteza de deformare prin forfecare la suprafața planului înclinat se poate calcula cu ecuația (7). În cazul fluidului pseudoplastic infinit (p =0) rezultă din ecuația (7):

$$\left(-\frac{dv_x}{dy}\right)_{\substack{y=\delta \\ v_a=0}} \to \infty \tag{26}$$

iar în cazul fluidului dilatant infinit (p = 0,5) rezultă din ecuația (7):

$$\left(-\frac{dv_x}{dy}\right)_{\substack{y=\delta \\ v_a=0}} = \frac{2D_v}{\delta^2} \tag{27}$$

deci viteza de deformare prin forfecare este constantă pentru D_v=constant și δ =constant și egală cu a , expresie dată de ecuația (25). Efortul de forfecare la suprafața planului înclinat se poate calcula din ecuația (8), deci pentru un fluid pseudoplastic infinit rezultă:

$$\bar{\tau} = \rho g \delta_0 \sin\alpha \tag{28}$$

iar pentru un fluid dilatant infinit, τ = 0. Pentru un fluid dilatant cu comportare reologică finită, pentru diverse valori se poate calcula efortul de forfecare cu ecuația (8) și viteza de deformare prin forfecare cu ecuația (7).

Deci, din reprezentarea $\tau_{yx} - \left(-\frac{dv_x}{dy}\right)$ se poate determina comportarea reologică și deci parametrii ecuației constitutive (modelului reologic).

Fluidul nenewtonian (Ostwald de Waele)

Pentru cazul particular al fluidului Ostwald de Waele, integrând ecuația (12) utilizând ecuația constitutivă:

$$f(\tau_{yx}) = -\frac{dv_x}{dy} = \left(\frac{\tau_{yx}}{m}\right)^{\varepsilon}$$

se obține:

$$\frac{D_v}{\delta^2} = \frac{1}{\tau_0^2}\int_0^{\tau_0} \tau_{yx}\left(\frac{\tau_{yx}}{m}\right)^{\varepsilon} d\tau_{yx} = \frac{1}{\tau_0^2 m^{\varepsilon}}\frac{1}{\varepsilon+2}\tau_0^{\varepsilon+2} = \frac{n}{2n+1}\left(\frac{\tau_0}{m}\right)^{1/n},$$

$$D_v = \frac{n\delta^2}{2n+1}\left(\frac{\rho g \delta \sin\alpha}{m}\right)^{1/n} = \frac{n}{2n+1}\left(\frac{\rho g \sin\alpha}{m}\right)^{1/n} \cdot \delta^{\frac{2n+1}{n}}, \tag{29}$$

$$\ln D_v = \frac{2n+1}{n}\ln\delta + \ln\left[\frac{n}{2n+1}\left(\frac{\rho g \sin\alpha}{m}\right)^{1/n}\right],$$

$$\frac{1}{p} = \left(\frac{\partial \ln D_v}{\partial \ln \delta}\right)_{\alpha} = \frac{2n+1}{n},$$

$$p = \frac{n}{2n+1}. \tag{30}$$

Din ecuația (22) rezultă:

$$p' = 1 - 2p = 1 - \frac{2n}{2n+1} = \frac{1}{2n+1}. \tag{31}$$

Determinând experimental valorile p și p' se poate calcula indicele de curgere n din ecuația (30) sau ecuația (31), iar din ecuația (29) se poate calcula indicele de consistență m. Pentru fluide dilatante infinite ($n \to \infty$) din ecuația (30) rezultă $p \to 1/2$ și din ecuația (31) rezultă $p' \to 0$.

Fluidul newtonian

Pentru cazul particular al fluidului newtonian, integrând ecuația (11) utilizând ecuația constitutivă:

$$f(\tau_{yx}) = -\frac{dv_x}{dy} = \frac{\tau_{yx}}{\mu}$$

se obține:

$$D_v = v_a\delta + \frac{\delta^2}{\tau_0^2}\int_0^{\tau_0} \tau_{yx}\frac{\tau_{yx}}{\mu}d\tau_{yx} = v_a\delta + \frac{\tau_0\delta^2}{3\mu}, \tag{32}$$

$$D_v = v_a\delta + \frac{\rho g \sin\alpha \delta^3}{3\mu},$$

$$\frac{1}{p} = \left(\frac{\partial \ln D_v}{\partial \ln \delta}\right)_\alpha = \frac{\delta}{D_v}\left(\frac{\partial D_v}{\partial \delta}\right)_\alpha = \frac{\delta}{D_v}\left[\delta\left(\frac{\partial v_a}{\partial \delta}\right)_\alpha + v_a + \frac{\rho g \sin\alpha \cdot \delta^2}{\mu}\right]. \tag{33}$$

Deoarece: $\beta = \left(\frac{\partial \ln v_a}{\partial \ln \sin\alpha}\right)_\delta = \left(\frac{\partial \ln v_a}{\partial \ln \delta}\right)_\alpha$,

rezultă:

$$\frac{1}{p} = \frac{\delta}{D_v}\left[v_a\left(\frac{\partial \ln v_a}{\partial \ln \delta}\right)_\alpha + v_a + \frac{\rho g \sin\alpha \cdot \delta^2}{\mu}\right],$$

$$\frac{1}{p} = \frac{v_a\delta}{D_v}\cdot\beta + \frac{1}{D_v}\left(v_a\delta + \frac{\rho g \sin\alpha \cdot \delta^3}{\mu}\right),$$

$$\frac{1}{p} = A\cdot\beta + A + \frac{1}{D_v}(3D_v - 3v_a\delta),$$

$$p = \frac{1}{3 - A(2-\beta)}. \tag{34}$$

Substituind ecuația (34) în ecuația (21) se obține:

$$p' = \frac{1}{3 - A(2-\beta)}(A-2) + 1 = \frac{1 - A(1-\beta)}{3 - A(2-\beta)}. \tag{35}$$

Eliminând pe A, între ecuațiile (34) și (35) se obține o relație între p,p' și β:

$$A = \frac{3 - 1/p}{2-\beta}$$

$$p' = \frac{1 - \left(\frac{3-1/p}{2-\beta}\right)(1-\beta)}{3 - \left(\frac{3-1/p}{2-\beta}\right)(2-\beta)}$$

$$p' = p - (3p-1)\left(\frac{1-\beta}{2-\beta}\right).$$

Se scade 1/3 în membrul drept și stâng al relației de mai sus:

$$p' - \frac{1}{3} = p - \frac{1}{3} - (3p-1)\left(\frac{1-\beta}{2-\beta}\right),$$

$$p' - \frac{1}{3} = \left(p - \frac{1}{3}\right) - \left(p - \frac{1}{3}\right)\left(\frac{3-3\beta}{2-\beta}\right),$$

$$p' - \frac{1}{3} = \left(p - \frac{1}{3}\right)\left(\frac{2\beta - 1}{2-\beta}\right). \qquad (36)$$

Determinând experimental valorile p și p' se poate calcula A din ecuația (21) și β din ecuația (36). Conform ecuației (36) pentru $p = p' = 1/3$ se obține în figura 2 punctul corespunzător fluidului newtonian.

Fluide pentru care $\beta = 1$

Pentru $\beta = 1$, ecuația (36) devine:

$$p' - 1/3 = p - 1/3, \; p = p'$$

Pentru $\beta = 1$, ecuația (17') devine:

$$\left(-\frac{dv_x}{dy}\right)_{y=\delta} = \frac{D_v}{\delta^2}\left(\frac{1}{p} - 2A\right) \qquad (37)$$

și, în principiu, ecuația (37) permite calculul vitezei de deformare prin forfecare la suprafață planului înclinat cu A determinat din ecuația (21). Efortul de forfecare la suprafața planului înclinat se calculează cu ecuația (8).

Folosind determinările experimentale din [2], care printre altele pun în evidență dependența debitului volumetric, D_v, de fluid ce curge în unghiul planului înclinat în funcție de grosimea fluidului, δ, utilizând unghiul de înclinare a planului înclinat, α, ca parametru de reprezentare (fig.5), se poate caracteriza comportarea reologică a fluidului.

Tabelul 1

VARIAȚIA DEBITULUI VOLUMETRIC ÎN FUNCȚIE DE UNGHIUL α PENTRU $\delta = 3$ mm

$D_v \cdot 10^3$, mm^3/s	1,2	2	3,8	6	11
α, ^{0}	2	3,5	6,5	10	20
sin α	0,035	0,061	0,113	0,174	0,342

Tabelul 2

VARIAȚIA GROSIMII FILMULUI DE FLUID ÎN FUNCȚIE DE DEBITUL VOLUMETRIC PENTRU UNGHIUL α FIXAT

Nr. crt.	$\alpha = 2^0$		$\alpha = 3,5^0$		$\alpha = 6,5^0$		$\alpha = 10^0$		$\alpha = 20^0$	
	δ, mm	$D_v \cdot 10^3$, mm^3/s	δ, mm	$D_v \cdot 10^3$, mm^3/s	δ, mm	$D_v \cdot 10^3$, mm^3/s	δ, mm	$D_v \cdot 10^3$, mm^3/s	δ, mm	$D_v \cdot 10^3$, mm^3/s
1.	2	0,7	2	0,8	1	0,5	1	0,6	1	0,8
2.	3	1,2	3	2	2	1,3	1,5	1	1,5	1,8
3.	4	2,2	4	4,2	2,5	2,3	2	2	2	3,5
4.	5	4,2	5	7,8	3	3,8	2,5	3,8	2,5	7
5.	6	7	6	13	3,5	5,7	3	6	3	11
6.	7	11	-	-	4	8	3,5	9	-	-
7.	-	-	-	-	4,5	11	-	-	-	-

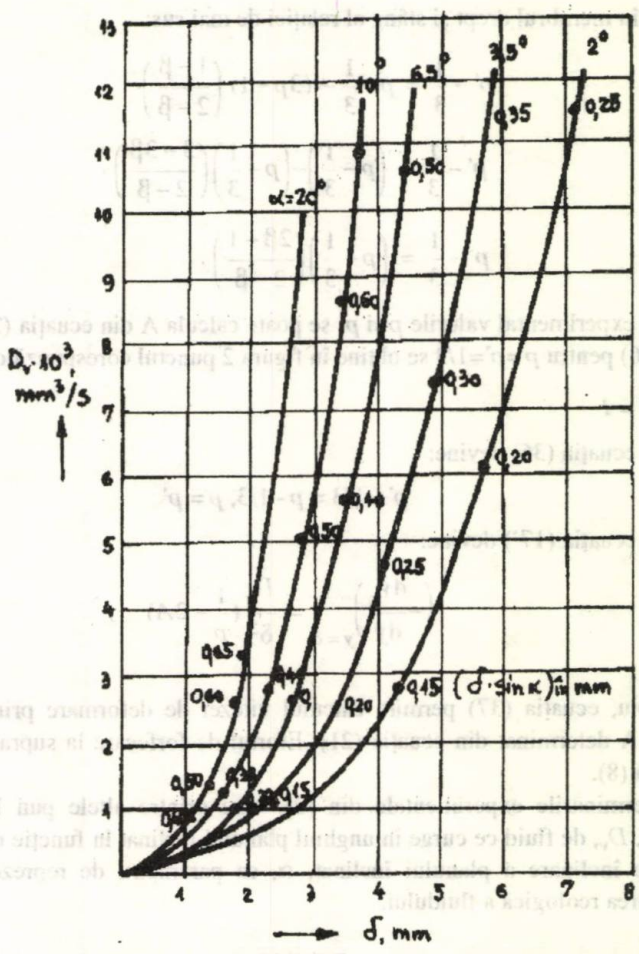


Fig.5. Variația debitului volumetric în funcție de grosimea filmului de fluid cu unghiul α ca parametru de reprezentare

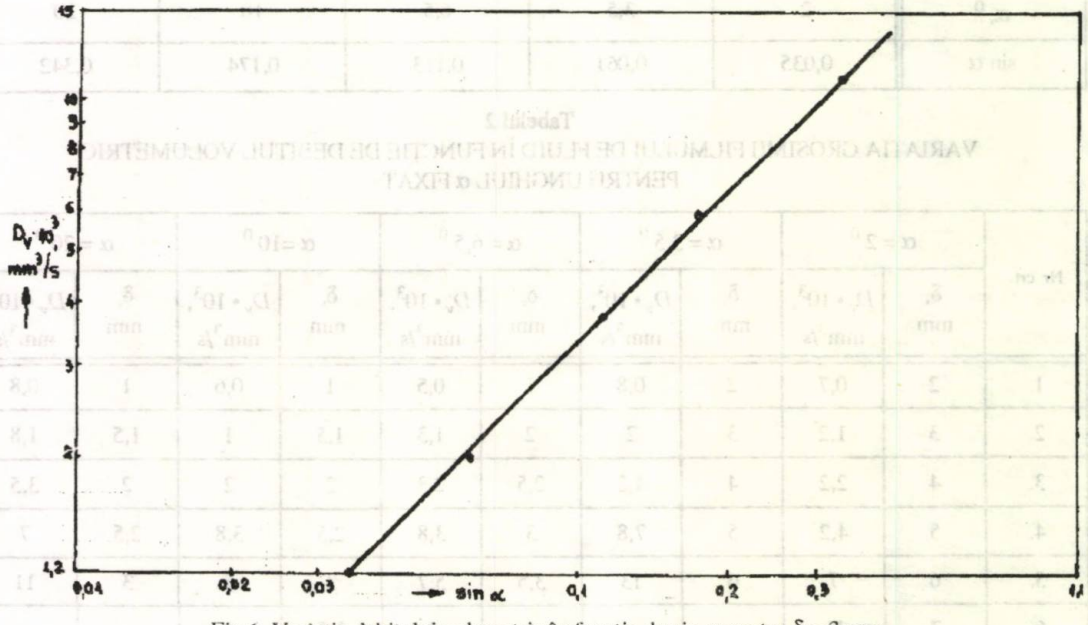


Fig.6. Variația debitului volumetric în funcție de sin α pentru δ = 3 mm

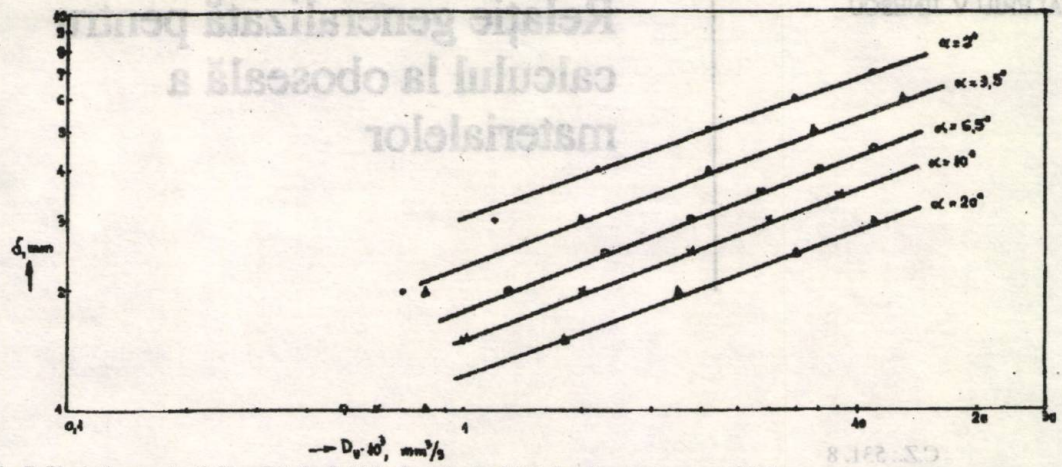


Fig.7. Variația grosimii filmului de fluid în funcție de debitul volumetric cu unghiul α ca parametru de reprezentare

Pentru δ=3 mm fixat, din figura 5 rezultă valorile din tabelul 1 și sunt reprezentate grafic în diagrama dublu logaritmică (fig.6).

Fixând unghiul α, din figura 5 se selectează valorile din tabelul 2 și se reprezintă într-o diagramă dublu logaritmică grosimea filmului de fluid, δ, în funcție de debitul volumetric, D_v, cu unghiul de înclinare a planului înclinat, α, ca parametru de reprezentare, (fig.7).

Panta dreptei din figura 6 se calculează cu relația:

$$\left(\frac{\partial \lg D_v}{\partial \lg \sin\alpha}\right)_\delta = \frac{\lg (D_{v2}/D_{v1})}{\lg (\sin\alpha_2/\sin\alpha_1)} = \frac{\lg (10 \cdot 10^{-3}/3,4 \cdot 10^{-3})}{\lg (0,3/0,11)} = 1,075$$

Panta dreptelor din figura 7 este aceeași și se calculează cu relația:

$$p = \left(\frac{\partial \lg \delta}{\partial \lg D_v}\right)_\delta = \frac{\lg (\delta_2/\delta_1)}{\lg (D_{v2}/D_{v1})} = \frac{\lg (6/4,1)}{\lg (7 \cdot 10^{-3}/2,2 \cdot 10^{-3})} = 0,328$$

Din ecuația (19) se calculează parametrul p':

$$p' = \left(\frac{\partial \lg D_v}{\partial \lg \sin\alpha}\right)_\delta \Big/ \left(\frac{\partial \lg D_v}{\partial \lg \delta}\right)_\alpha = 1,075 \cdot 0,328 = 0,3526$$

Din ecuația (21) rezultă:

$$A = 2 + \frac{p' - 1}{p'} = 2 + \frac{0,3526 - 1}{0,3526} = 0,026$$

Din ecuația (30) se calculează indicele de curgere:

$$n = \frac{p}{1 - 2p} = \frac{0,328}{1 - 2 \cdot 0,328} = 0,953$$

deci, fluidul are o comportare reologică pseudoplastică ce tinde spre newtonian.

Concluzii

Analiza curgerii fluidelor nenewtoniene în lungul unui plan înclinat oferă informații privind trasarea reogramelor efort de forfecare - viteză de deformare prin forfecare în domeniul valorilor mici ale efortului de forfecare.

Această metodă permite calculul parametrilor reologici deci, este o tehnică pentru determinări reometrice. Metoda poate pune în evidență și alunecarea la perete a fluidelor reologice.

Se impune ca necesară construirea unei instalații experimentale pentru verificarea modelului elaborat din punct de vedere teoretic, în această lucrare.

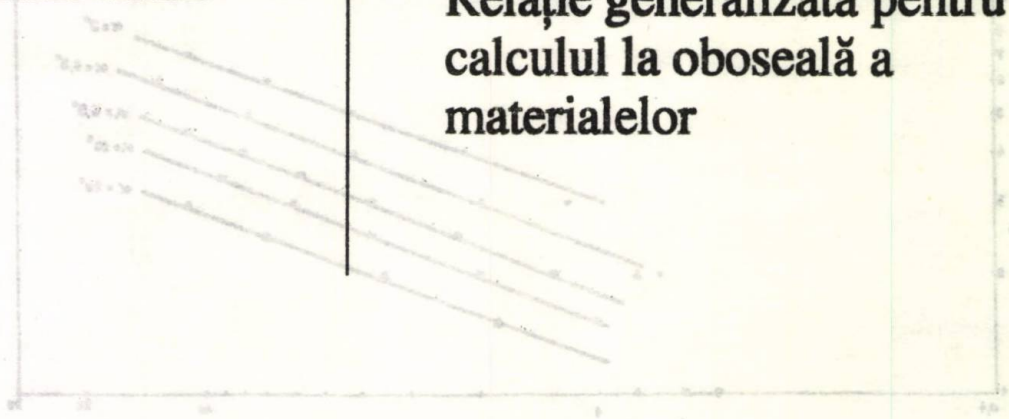
Bibliografie

1.ASTARITA, G., MARRUCCI,G. și PALUMBO,G., IEC, **3**, nr.4, 1964, p.333
2. CHENG,D.C.H., IEC Fund., **13**, nr.4, 1974, p.394
3. MIHAIL, R. și ȘTEFAN,A., Simularea proceselor de prelucrare a polimerilor, Ed.Tehnică, București, 1989

Intrat în redacție: 25 III 1993

VALERIU V. JINESCU

Relație generalizată pentru calculul la oboseală a materialelor



C.Z.: 531. 8

Based on concepts of energy, critical energy and deterioration or damage of materials, a relation with a high degree generality for the deterioration produced by fatigue is deduced (6). The overall deterioration is the sum of the deteriorations produced by each load. From the established relation almost all the well-known relations obtained before for the materials fatigue strength have been deduced. A relation for the strength of materials loaded in bending and torsion was obtained also. The general relation here established gives the possibility to take into account the rate of the applied load (static, rapid or shock). All exposed particularities underline the high generality degree of the deduced relation.

În cazul solicitării variabile având ca efect oboseala materialului unei epruvete sau a unei piese, valoarea tensiunii σ_R, la care se produce ruperea acesteia după un anumit număr de cicluri de solicitare, N, depinde de coeficientul de asimetrie a ciclului de solicitare $R=\sigma_{min}/\sigma_{max}$. Practic, este imposibil să se determine σ_R pentru toate valorile lui $R \in [-1, +1]$. În mod obișnuit sunt cunoscute:

- caracteristicile mecanice la solicitare statică (σ_c-limita de curgere; σ_r - rezistența la rupere);
- rezistența de rupere la solicitare alternant simetrică, σ_{-1} după un număr $N_o = 10^6 ... 10^7$ cicluri.

În cele ce urmează se deduce o relație generală pe baza căreia se poate stabili starea critică sau admisibilă în cazul solicitării variabile cu un ciclu de asimetrie oarecare, pe baza caracteristicilor menționate anterior. În acest scop se uilizează principiul energiei critice [1,2]: "în desfășurarea unui fenomen sau proces oarecare, starea critică se atinge atunci când suma energiilor transferate acestuia și acționând în sensul desfășurării fenomenului sau procesului considerat, devine egală cu valoarea energiei critice caracteristică fenomenului sau procesului analizat". Expresia matematică a principiului este:

$$\sum_j \frac{E_j}{E_{cr,j}} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) = 1 \qquad (1)$$

în care E_j este energia specifică acumulată de corp (în J/kg sau J/m^3), iar $E_{cr,j}$ - valoarea critică a lui E_j în cazul analizat;

$$\text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) = \begin{cases} +1, \text{ dacă sarcina } P_j \text{ acționează în același sens cu } P, \\ -1, \text{ dacă sarcina } P_j \text{ acționează în sens contrar lui } P. \end{cases}$$

P - sarcină de referință pentru fenomenul sau procesul analizat.

Pentru un material cu comportare neliniară

$$\sigma = M_\sigma \cdot \varepsilon^\alpha \quad \text{și} \quad \tau = M_\tau \cdot \gamma^\beta \qquad (2)$$

Prof. dr. ing. VALERIU V. JINESCU, Universitatea Politehnica din București. Facultatea de Inginerie Mecanică.

în care: σ; τ este tensiune normală şi respectiv tangenţială;

M_σ; M_τ - constante de material;

ε - deformaţia specifică;

γ - lunecarea specifică.

Energia specifică:

$$E_j(\sigma) = \int_0^{\sigma} \sigma \cdot d\varepsilon \quad \text{şi} \quad E_i(\tau) = \int_0^{\tau} \tau \cdot d\gamma$$

Se notează cu:

$$d_j = \frac{E_j}{E_{cr,j}} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) \tag{3}$$

deteriorarea sau degradarea produsă asupra materialului şi se obţine:

$$d_j(\sigma) = \left(\frac{\sigma_j}{\sigma_{cr,j}}\right)^{\frac{1}{\alpha}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{\sigma_j}{P}\right) \tag{4}$$

$$d_i(\tau) = \left(\frac{\tau_i}{\tau_{cr,i}}\right)^{\frac{1}{\beta}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{\tau_i}{P}\right)$$

Deteriorarea totală produsă unui material de solicitarea variabilă are expresia:

$$d = \sum_j d_j(\sigma) + \sum_i d_i(\tau) \tag{5}$$

în care:

$$d_j(\sigma) = d_j(\sigma_m) + d_j(\sigma_a) \quad \text{şi}$$

$$d_i(\tau) = d_i(\tau_m) + d_i(\tau_a)$$

Deoarece σ_a şi τ_a contribuie la oboseală,

$$\text{sign}\left(\frac{\sigma_a}{P}\right) = \text{sign}\left(\frac{\tau_a}{P}\right) = +1$$

Din relaţiile anterioare rezultă că deteriorarea sau degradarea totală are expresia,

$$d = \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{\alpha}+1} + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{\alpha}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{\sigma_m}{P}\right) + \left(\frac{\tau_a}{\tau_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{\beta}+1} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{\beta}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{\tau_m}{P}\right), \tag{6}$$

în care tensiunile critice au următoarele semnificaţii:

-pentru $N \geq N_o$:

$$\sigma_{a,cr} = \begin{cases} \sigma_{-1}, \text{ pentru epruvete;} \\ \sigma_{-1,p}, \text{ pentru piesa reală, cu concentratori de tennsiuni etc.;} \end{cases}$$

$$\sigma_{m,cr} = \begin{cases} \sigma_c, \text{ uneori, pentru materiale cu plasticitate;} \\ \sigma_r, \text{ în general;} \end{cases}$$

- pentru $N > N_o$, $\sigma_{m,cr}$ se calculează ca mai sus, iar $\sigma_{a,cr}$ de exemplu, cu relaţia Coffin-Manson [11]. $\tau_{a,cr}$ şi $\tau_{m,cr}$ au semnificaţii similare cu $\sigma_{a,cr}$ şi $\sigma_{m,cr}$

Starea critică (curgere, rupere etc.) se obţine atunci când degradarea totală devine egală cu valoarea sa critică.

$$d = d_{cr} \tag{7}$$

în care:

$$d_{cr} = \begin{cases} 1{,}0 \text{ -pentru materiale izotrope şi perfect omogene (caz ideal);} \\ 0{,}5\text{-}1{,}0\text{-pentru materiale reale, cu imperfecţiuni;} \end{cases}$$

Dacă $d < d_{cr}$ atunci nu se atinge starea critică.

Din relațiile (6) și (7) se obține legea generală pentru calculul la oboseală. Exponenții din această relație depind de viteza de aplicare a sarcinii exterioare:

$$\frac{1}{\alpha}\ (\text{sau}\ \frac{1}{\beta}) = \begin{cases} 0 \text{ - dacă sarcina se aplică prin șoc;} \\ \frac{1}{2\alpha}\ (\text{sau}\ \frac{1}{2\beta}) \text{ - dacă sarcina se aplică rapid;} \\ \frac{1}{\alpha}\ (\text{sau}\ \frac{1}{\beta}) \text{ - dacă sarcina se aplică static;} \end{cases}$$

Cazuri particulare

Pentru epruvete ($\sigma_{a,cr} = \sigma_{-1}$ și $\tau_{a,cr} = \tau_{-1}$) în cazul solicitării statice și al comportării linear-elastice a materialului ($\alpha = \beta = 1$) din relația (6) rezultă:

$$d = \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{-1}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^2 \cdot \text{sign}\left(\frac{\sigma_m}{P}\right) + \left(\frac{\tau_a}{\tau_{-1}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,cr}}\right)^2 \cdot \text{sign}\left(\frac{\tau_m}{P}\right) \tag{8}$$

Din relația (8) reiese că, dacă σ_m și τ_m se opun efectului oboselii, sign (σ_m/P) = sign (τ_m/P) = -1, astfel încât ruperea se produce la valori mai mari ale lui σ_a și τ_a decât la solicitarea alternant simetrică ($\sigma_m = \tau_m = 0$). Tot din relația (8), cu $d = d_{cr} = 1$, rezultă următoarele:

- pentru $\sigma_m = \tau_m = 0$,

$$\left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{-1}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_a}{\tau_{-1}}\right)^2 = 1, \tag{8.1}$$

relația empirică Gough și Pollard [3];

- pentru $\tau_a = \tau_m = 0$ și sign $(\sigma_m/P) = +1$,

$$\left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{-1}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^2 = 1, \tag{8.2}$$

care pentru $\sigma_{m,cr} = \sigma_c$ devine relația Buzdugan [4];

- cu aceleași condiții ca la relația (8.2), însă în cazul solicitării cu frecvență foarte mare (efect de șoc) se obține ($1/\alpha = 0$),

$$\frac{\sigma_a}{\sigma_{-1}} + \frac{\sigma_m}{\sigma_c} = 1, \tag{8.3}$$

care este relația Soderberg [5];

- pentru $\tau_a = \tau_m = 0$, sign $(\sigma_m/P) = +1$ și $\sigma_{m,cr} = \sigma_r$, dacă σ_m se consideră aplicat static, iar σ_a prin șoc, rezultă:

$$\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_r}\right)^2 + \frac{\sigma_a}{\sigma_{-1}} = 1, \tag{8.4}$$

relația Gerber [5];

- în condițiile de la punctul precedent, dacă și σ_m se consideră aplicat prin șoc ($1/\alpha = 0$), rezultă:

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_r} + \frac{\sigma_a}{\sigma_{-1}} = 1, \tag{8.5}$$

relația Goodman [5];

- pentru epruvete solicitate în condiții de fluaj, $\sigma_{m,cr} = \sigma_d(T, t)$, în care $\sigma_d(T, t)$ este rezistența de durată la temperatura T și durata t, așa cum rezultă din interpretarea datelor experimentale ale lui Crawford și Benham [6,7].

b) În cazul solicitării *numai* cu tensiuni tangențiale ($\sigma_m = \sigma_a = 0$) a unei piese dintr-un material linear-elastic, dacă τ_m și τ_a au caracter cvasistatic, din relația (6) se obține:

$$d = \left(\frac{\tau_a}{\tau_{-1,p}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,cr}}\right)^2 \cdot \text{sign}\left(\frac{\tau_m}{P}\right) \tag{9}$$

în care $\tau_{-1,p}$ este tensiunea tangențială la care se produce ruperea piesei solicitată alternant simetric cu un număr de cicluri $N \geq N_0 = 10^6 \ldots 10^7$.

Tensiunea $\tau_{m,cr} = \tau_r$ (sau uneori τ_c). Experimente efectuate cu piese din fonte și oțeluri [12] au arătat că, în acest caz $d_{cr} = 0{,}7 \div 1{,}0$.

c) Pentru solicitarea alternant simetrică de încovoiere ($\sigma_m = 0$) și de răsucire ($\tau_m = 0$), din relația (6) rezultă:

$$d = \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{-1}}\right)^{\frac{1}{\alpha}+1} + \left(\frac{\tau_a}{\tau_{-1}}\right)^{\frac{1}{\beta}+1} \tag{10}$$

În cazul comportării linear-elastice $\alpha = \beta = 1$, încât:

$$d = \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{-1}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_a}{\tau_{-1}}\right)^2 \tag{11}$$

Starea critică corespunde lui $d = d_{cr}$. Pentru $d_{cr} = 1$ relația (11) devine relația empirică a lui Gough și Pollard [12].

e) Dacă $\sigma_a = \tau_a = 0$ solicitarea va avea caracter static. Dacă tensiunea normală medie este de încovoiere $\sigma_m = \sigma_i$ iar tensiunea tangențială medie este de torsiune, $\tau_m = \tau_t$, atunci relaţua (6) devine:

$$d = \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{f,cr}}\right)^{\frac{1}{\alpha}+1} + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,cr}}\right)^{\frac{1}{\beta}+1} \tag{12}$$

Tensiunea încovoietoare normală, care produce aceeași degradare cu σ_i și τ_t, este tensiunea încovoietoare echivalentă $\sigma_{i,ech}$ încât,

$$d = \left(\frac{\sigma_{i,ech}}{\sigma_{f,cr}}\right)^{\frac{1}{\alpha}+1} \tag{13}$$

Din relațiile (12) și (13) se obține:

$$\sigma_{i,ech} = \left[\sigma_i^{\frac{1}{\alpha}+1} + \frac{(\sigma_{f,cr})^{\frac{1}{\alpha}+1}}{(\tau_{t,cr})^{\frac{1}{\beta}+1}} \cdot \tau_t^{\frac{1}{\beta}+1}\right]^{\frac{\alpha}{\alpha+1}} \tag{14}$$

Dacă materialul se comportă linear-elastic, $\alpha = \beta = 1$, din relația (14) rezultă:

$$\sigma_{i,ech} = \left[\sigma^2 + \left(\frac{\sigma_{f,cr}}{\tau_{t,cr}}\right)^2 \cdot \tau_t^2\right]^{0,5} \tag{15}$$

Această expresie a lui $\sigma_{i,ech}$ a fost propusă și utilizată practic, anterior în literatură [13; 14].

Alte aplicații ale principiului energiei critice sunt expuse în lucrările [1; 2; 8 - 10].

Concluzii

Pe baza conceptului de deteriorare a materiei și a principiului energiei critice s-a obținut relația generală (6) care exprimă deteriorarea totală în cazul solicitării variabilei (oboseală).

Prin particularizări, din această relație generală au fost obținute numeroase cazuri particulare cunoscute, atât pentru solicitările variabile, cât și pentru solicitările statice.

De asemenea, se pune în evidență efectul caracterului solicitării statică sau cvasistatică, rapidă sau prin șoc.

Exemplificările prezentate dovedesc gradul mare de generalizare a relației deteriorării totale dedusă în lucrare.

Bibliografie

1. JINESCU, V,V., Rev. Chim. (București), **35**, nr. 9, 1984, p. 858
2. JINESCU, V.V., Rev. Chim. (București), **40**, nr. 1, 1989, p. 67, nr. 7, 1989, p. 622
3. GOUGH, H.J. și POLLARD, H.R., Proc. Inst. Automobile Engrs, **31**, 1937, p. 31
4. BUZDUGAN, G., Studii și cercetări de mecanică aplicată, nr. 4, 1963, p. 827
5. BUZDUGAN, G., "Rezistența materialelor", Ed. Academiei RSR, București, 1986
6. JINESCU, V.V., Rev. Chim. (București), **40**, nr. 8, 1989, p. 679
7. CRAWFORD, R.J. și BENHAM, P.P., J. Mechanical Eng. Sci., **16**, nr. 3, 1974, p. 178
8. JINESCU, V.V., Rev. Chim. (București), **41**, nr. 5-6, 1990, p. 412
9. JINESCU, V.V., Int. J. Pres. Ves. & Piping, **38**, nr. 4, 1989, p. 211; **48**, nr. 3, 1991, p. 343; **53**, nr. 1, 1993, p. 39, **53**, nr. 3, 1993, p. 377
10. JINESCU, V.V., Rev. Roum. Chim., **34**, nr. 2, 1989, p. 491
11. JINESCU, V.V., "Utilaj tehnologic pentru industrii de proces", vol. 2, Ed. Tehnică, București, 1984, p. 162
12. CIOCLOV, D.D., "Rezistență și fiabilitate la solicitări variabile", Ed. Facla, Timișoara, 1975
13. OLEINIK, N.V., "Nesușciaia sposobnosti elementov konstruktii pri tikliceskom nagrujenii", Naukova Dumka, Kiev, 1985
14. REȘETOV, D.N., "Organe de mașini", Ed. Tehnică, București, 1963

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472.101.600.680, B.C. Română, Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS INFORMÁCIÓS KÖZPONT 1883

TRADIŢIE - COMPETENŢĂ - PROGRES

PETROBRAZI S.A.

Afiliat la Asociaţia Europeană pentru Calitate - EOQ

fondat în 1934

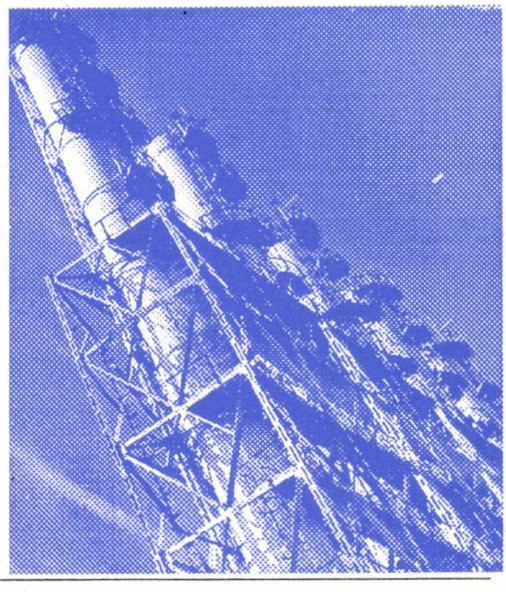
Produce şi livrează:

PRODUSE DE RAFINĂRIE:

- ❒ Toate tipurile de benzină
- ❒ Motorină
- ❒ Combustibili de focare

PRODUSE PETROCHIMICE

- ❒ Fenol şi acetonă
- ❒ Polietilenă
- ❒ Anhidridă ftalică şi maleică
- ❒ Dimetiltereftalat
- ❒ Produse etoxilate
- ❒ Răşini de hidrocarburi
- ❒ Lichid de răcire
- ❒ Clorură de colină



Calitatea, promptitudinea, siguranţa în afaceri sunt asigurate de personalul nostru cu înaltă calificare profesională

2011 Brazi - Jud. Prahova - ROMÂNIA

Telefon: +40-(0) 44-14 31 21
Fax: +40-(0) 44-12 66 26
Telex: 19343 petrob

Your Business Partner is:

"RAFIROM" S.A. is a holding company set up in 1991 by reorganizing 24 state-owned companies with industrial, trade, research-engineering, maintenance-repair activities in the field of crude oil processing and petrochemistry.

MAIN ACTIVITIES OF THE COMPANIES ASSOCIATED TO "RAFIROM" S.A.

- Trading activities in the field of supply and distribution of crude oil, petroleum and petrochemical products.
- Production of olefins, aromatics, polymers, elastomers and basic petrochemical products
- Research-engineering in the field of crude oil processing and petrochemistry
- Maintenance-repair in the refining and petrochemical industry
- Production of lube oil additives and corrosion inhibitors
- Crude oil processing in refineries
- Production of catalysts

COOPERATION OPPORTUNITIES IN ROMANIA

The companies associated to "RAFIROM" S.A.. Holding offer the following cooperation opportunities to the possible partners:

- Building of distribution stations for liquid fuels, including LPG.
- Import of Know-how, technologies, licences, equipment etc.
- Setting up of joint ventures with foreign partners
- Modernization and revamping of existing plants
- Technical-economic expert appraisements

70039 BUCHAREST, 202 A SPL. INDEPENDENŢEI, SECT. 6
ROMÂNIA
Tel: 401-6377320, Telex 11133 rafir r, Fax: 401-3124991
Registered CCI J/40/5755/1991

CHIMINFORM DATA S.A.

aprilie 1995, vol. 46
Chem. Abs.
RCBUAU 46 (4) - 1995
ISSN 0034 - 7752

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICA
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECTIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING - MANAGEMENT

4 '95

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

TRADIŢIE - COMPETENŢĂ - PROGRES

PETROBRAZI S.A.

Afiliat la Asociaţia Europeană pentru Calitate - EOQ

fondat în 1934

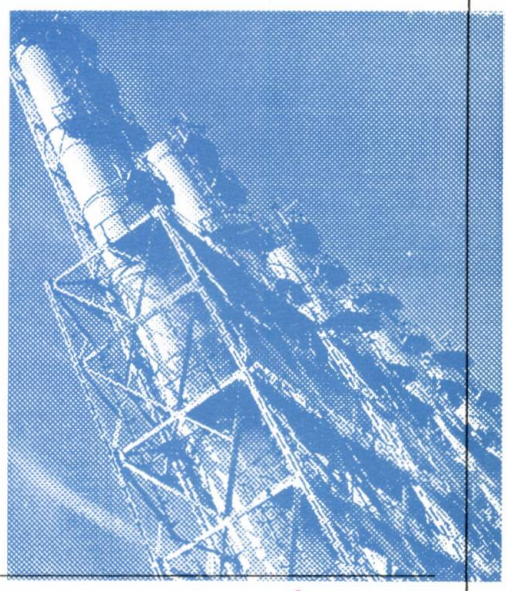
Produce şi livrează:

PRODUSE DE RAFINĂRIE:

- ❒ Toate tipurile de benzină
- ❒ Motorină
- ❒ Combustibili de focare

PRODUSE PETROCHIMICE

- ❒ Fenol şi acetonă
- ❒ Polietilenă
- ❒ Anhidridă ftalică şi maleică
- ❒ Dimetiltereftalat
- ❒ Produse etoxilate
- ❒ Răşini de hidrocarburi
- ❒ Lichid de răcire
- ❒ Clorură de colină



Calitatea, promptitudinea, siguranţa în afaceri sunt asigurate de personalul nostru cu înaltă calificare profesională

2011 Brazi - Jud. Prahova - ROMÂNIA

Telefon: +40-(0) 44-14 31 21
Fax: +40-(0) 44-12 66 26
Telex: 19343 petrob

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

aprilie 1995
vol. 46, pag. 313 - 408
Chem. Abs.:
RCBUAU 46 (4) 313 - 408 (1995)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACȚIE

PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, MIRCEA GHEORGHIU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, VALERIU V. IINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, THEODOR MARCEAN, MIHAI MOȚOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, IOSIF RĂDULEȚ, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

4

C. BOERIU	317-320	Studiul reacțiilor de oxidare catalizate de peroxidază în mediu organic. I. Oxidarea *p*-anisidinei
I. SEBE, A. NICOLAE și O. MAIOR	321-324	Coloranți triarilmetanici și diazometinici derivați de la 5-formilvanilină
S.ȘERBAN, G.AIVĂNESE, N.TOTIR, E. BĂLBÂIE și S. STOICESCU	325-329	Urmărirea sintezei N-ciclohexilbenztiazilsulfenamidei prin măsurători de potențial redox
G. RUSU și C.H. BUDEANU	330-334	Sinteza unor derivați ai benzimidazolului cu grupare sulfonil având potențial tuberculostatic
F.BARCA, N.BRINDAȘ, N.MOLDOVAN, G.PARASCHIVESCU, A.MARINESCU și A. POPA	335-337	Posibilități de eliminare a etenei din amestecuri de gaze poluante prin absorbție în sorbenți selectivi
M. GHEORGHIȘOR, M. TILICĂ, E. CHIRTOP și C. STOICA	338-343	Experimentări privind sinteza unor semiconductori ternari din sistemul Cd-Zn-Te de tipul $Cd_{1-x}Zn_xTe$ cu aplicații în optoelectronică
V. STANCIU, E. DAVID și D. ȘTEFĂNESCU	344-351	Separarea bioxidului de carbon din amestecul de gaze N_2-CH_4-CO_2 prin adsorbție selectivă pe cărbuni - site moleculare
V. BRÂNZOI, F. IFTIME, G. CIURA și S. ZAMFIR	352-361	Oxidarea anodică a alcoolului amilic pe electrozi de platină lucioasă și dioxid de plumb
D.LAVRIC,G. SOARE, V.LAVRIC, O.MUNTEAN și E. DANCIU	362-378	Schimbătoare de căldură cu aripioare Ib. Aspecte generale și fundamentale
D. SCUREI	379-383	Noi sisteme analitice de caracterizare a produselor cosmetice finite I. Identificarea cromatografică, în loțiuni de uz cosmetic, a glicozizilor fenolici proveniți din extractul de muguri de plop
C. RADU	384-390	Etalonarea rapidă a *p*H-metrelor și *p*X-metrelor
		Scurte comunicări
R. VÂLCEANU, N. VÂLCEANU și T. DEHELEAN	391-393	Sinteza clorurii acidului 2-etilhexanoic de înaltă puritate
N. IUTEȘ - PETRESCU și T. IUTEȘ - PETRESCU	394-396	Evoluția parametrilor reologici ai reziduului de cracare termică datorită procesului de cocsare

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ
Plante, Principii Active și Medicamente Naturale Noi

Biotehnologie 397•Brevete 320, 361•Conjunctură economică 403•Informații tehnico-științifice 407•Recenzii 334

CONTENTS

C. BOERIU
A Study of the Oxidizing Reactions Catalyzed by the Peroxidase in Organic Medicine. I. P- Anisidine Oxidation. 317

I. SEBE, A. NICOLAE, O. MAIOR
Triarylmethane and Diazomethane Dyestuffs Derived from the 5-Formylvanillin. 321

S. ŞERBAN, G. AIVĂNESE, M. TOTIR, E. BÂLBÂIE, S. STOICESCU
N- Cyclohexylbenzothiazylsulphenamide Synthesis Follow-up by Redox Potential Measurements. 325

G. RUSU, C.H. BUDEANU
Synthesis of Some Sulphonyl Group Containing Benzoimidazole Derivatives, Having Tuberculostatic Potential. 330

F. BARCA, N. BRINDAŞ, N. MOLDOVAN, G. PARASCHIVESCU, A. MARINESCU, A. POPA
Possibilities of Ethene Elimination from Polluting Gas Mixtures, by Adsorption in Selective Solvents 335

M. GHEORGHIŞOR, M. TILICĂ, E. CHIRTOP, C. STOICA
Experiments for Some Ternary Semiconductors Synthesis from the Cd_{1-x} Zn_xTe - Type Cd-Zn-Te System, Having Application on the Optoelectronics 338

V. STANCIU, E. DAVID, D. ŞTEFĂNESCU
Carbon Dioxide Separation from the N_2-CH_4-CO_2 Gas Mixture, by Selective Adsorption on Coals - Molecular Sieves 344

V. BRÂNZOI, F. IFTIME, G. CIURA, S. ZAMFIR
Amyl Alcohol Anode Oxidation on Smooth Platium or Lead Dioxide Electrodes 352

D. LAVRIC, G. SOARE, V. LAVRIC, O. MUNTEAN, E. DANCIU
Finned Heat Exchanger. I. General and Fundamental Aspects 362

D. SCUREI
New Analytical Systems for the Finished Cosmetics Characterization. I. Chromatrographic Identification of the Poplar Bud Extract Phenol Glycosides in the Cosmetic Lotions 379

C. RADU
Fast *p*H (p*X*) - Meters Callibration 384

Brief communications

R. VÂLCEANU, N. VÂLCEANU, T. DEHELEAN
High Purity 2-Ethylhexanoic Acid Chloride Synthesis 391

N. IUTEŞ - PETRESCU, T. IUTEŞ - PETRESCU
Thermal Cracking Residue Rheological Parameters Evolution Following the Coking Process 394

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

C. BOERIU
L'étude des réactions d'oxydation catalysée par la peroxydase dans un milieu organique I. L'oxydation de *p*-anisidine 317

I. SEBE, A. NICOLAE, O. MAIOR
Colorants triarylméthaniques et diazométhiniques dérivés de la 5-formylvanilline 321

S. ŞERBAN, G. AIVĂNESE, N. TOTIR, E. BÂLBÂIE, S. STOICESCU
La poursuite de la synthèse de N-cyclohexylbenzthiazylsulfénamide par les mesurages de potentiel redox 325

G. RUSU, C.H. BUDEANU
La Synthèse des quelques dérivés du benzimidazol à groupement sulfonyle avec potentiel tuberculostatique 330

F. BARCA, N. BRINDAŞ, N. MOLDOVAN, G. PARASCHIVESCU, A. MARINESCU, A. POPA
Posibilités d'élimination d'éthéne qui se trouve dans les mixtures des gaz polluantes à travers l'absorbtion dans les solvants sélectives 335

M. GHEORGHIȘOR, M. TILICĂ, E. CHIRTOP, C. STOICA
Expérimentations en ce qui conceme la synthése des quelques semi-conducteurs ternaires du systéme Cd-Zn -Te - de type Cd_{1-x} Zn_xTe avec applications dans optoelectronique 338

V. STANCIU, E. DAVID, D. ȘTEFĂNESCU
La séparation du bioxyde de carbone qui se trouve dans la mixture de gaz N_2-CH_4-CO_2 par l'adsorbtion sélective sur carbons - gas moleculaires 344

V. BRÂNZOI, F. IFTIME, G. CIURA, S. ZAMFIR
L'oxydation anodique d'alcool amylique sur des électrodes de platine brillante et de dioxyde de plomb 352

D. LAVRIC, G. SOARE,V. LAVRIC,O. MUNTEAN, E. DANCIU
Énchangerures de chateur à ailettes. I. Aspects généraux et fondamentals 362

D. SCUREI
Nouveaux systémes analytiques de caractérisation des produits cosmetiques finis
I. L'identification cromatografiques dans les lotions d'usage cosmetiques, des glycosises phénoliques résultés de l'extracte de bourgeons de peuplier 379

C. RADU
Étalonnage rapide des *p*H - métres et des *p*X - métres 384

Breves communications

R. VÂLCEANU, N. VÂLCEANU, T. DEHELEAN
La syntése du chlorure de l'acide 2-ethylhexanoic de pureté élevée 391

N. IUTEȘ - PETRESCU, T. IUTEȘ - PETRESCU
L'évolution des parametres réologiques du résidu de cracking termique, par suite du processus de cokefication 394

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

C. BOERIU
Studie zu den durch die Peroxydase katalysierten Oxydationsreaktionen im organischem Milieu
I. Oxydation des *p*-Aminophenolmethyläthers 317

I. SEBE, A. NICOLAE, O. MAIOR
Triarylmethan-und Diazomethynfarbstoffe als Derivate von 5-Formylvanilin 321

S. ȘERBAN, G. AIVĂNESE, N. TOTIR, E. BALBAIE, S. STOICESCU
Überwachung der Synthese von N-Zyklohexylbenzthiazylsulfonamid durch Redoxpotentialmessungen 325

G. RUSU, C.H. BUDEANU
Synthese einiger Derivate von Benzimidazol mit Sulfonyl - Gruppierung und tuberkulostatischem Potential 330

F. BARCA, N. BRINDAȘ, N. MOLDOVAN, G. PARASCHIVESCU, A. MARINESCU, A. POPA
Möglichkeiten zur Ausschliessung von Äthen aus den Mischungen von belastenden Gasen durch die Aufnahme in die auswählenden Lösungsmittel 335

M. GHEORGHIȘOR, M. TILICĂ, E. CHIRTOP, C. STOICA
Experimentierungen betreffend die Synthese von ternären Halbleitern aus dem System Cd -Zn -Te der Type Cd_{1-x} Zn_xTe mit Anwendungen in der Optoelektronik 338

V. STANCIU, E. DAVID, D. ȘTEFĂNESCU
Trennung von Kohlendioxyd aus der Gasmischung N_2-CH_4-CO_2 durch auswählende Aufnahme auf Kohlen. - Molekülsiebe 344

V. BRÂNZOI, F. IFTIME, G. CIURA, S. ZAMFIR
Anodische Oxydation des Amylalkohols auf Elektroden aus glanzendem Platin und Bleidioxyd 352

D. LAVRIC, G. SOARE,V. LAVRIC,O. MUNTEAN, E. DANCIU
Rippen-Wärmeaustäuscher. I. Allgemeine und grundlegende Aspekte 362

D. SCUREI
Neue analytische Systeme zur Charakte risierung der kosmetischen Fertigprodukte
I. Chromatographische Identifizierung von aus dem Pappelknospenauszug stammenden Phenolglykoziden in den Salben kosmetischen Gebrauchs 379

C. RADU
Schnelles Eichen von *p*H - und *p*X - Messern 384

Kurzberichte

R. VÂLCEANU, N. VÂLCEANU, T. DEHELEAN
Synthese des Chlorides der 2-Äthylhexanoylsäure hoher Reinheit 391

N. IUTEŞ - PETRESCU, T. IUTEŞ - PETRESCU
Entwicklung der Rheologieparameter des Rückstandes thermischen Krackens durch den Kokserzeugungsprozess 394

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

К. БОЭРИУ
Исследование реакции окисления, катализированных пероксидазой в органической среде I. Окисление *p*-анизидина 317

И. СЕБЕ, А. НИКОЛАЕ, О. МАЙОР
Трифенилметановые и диазометиновые красители производные от 5-формилванилина 321

С. ШЕРБАН, Г. АЙВЭНЕСЕ, Н. ТОТИР, Е. БЫЛБЫИЕ, С. СТОЙЧЕСКУ
Предследование синтеза N-циклогексилбензтиазилсульфенамидина путём измерения потенциала 325

Г. РУСУ, К.Х. БУДЕАНУ
Синтез нескольких производных бензимидазола с сулфонил группой и с туберкулостатическим потенциалом 330

Ф. БАРКА, Н. БРТНДАШ, Н. МОЛДОВАН, Г. ПАРАСКИВЕСКУ, А. МАРИНЕСКУ, А. ПОПА
Возможности удаления этена из смесей загрязнённых газов путём абсорбции в селективных солвентах. 335

М. ГЕОРГИШОР, М. ТИЛИКЭ, Е. КИРТОП, К. СТОЙКА
Опыты относительно синтеза нескольких тройных полупроводников в системе Cd Zn Te типа $Cd_{1-x}Zn_xTe$ с накладками в оптоэлектронике 338

В. СТАНЧЬЮ, Е. ДАВИД, Д. ШТЕФЭНЕСКУ
Разделение двуокиси углерода из смеси газов N_2-CH_4-CO_2 путём селективной на угле-молекулярное сито 344

В. БРЫНЗОЙ, Ф. ИФТИМЕ, Г. ЧЮРА, С. ЗАМФИР
Анодное окисление амилового спирта на блестящих платиновых электродах и двуокиси свинца. 352

Д. ЛАВРИК, Г. СОАРЕ, В. ЛАВРИК, О. МУНТЕАНУ, Е. ДАНЧЬЮ
Пластинчатые теплообменники 362

Д. СКУРЕЙ
Новые аналитические системы характеризования готовых косметических продуктов. I. Хроматографическая идентификация в косметических лосьонах фенольных гликозидов из экстракта тополевых почек 379

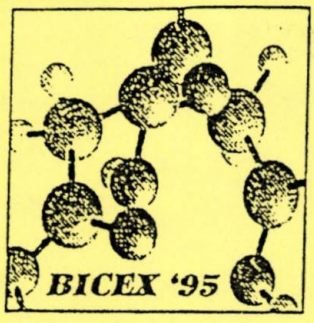
К.РАДУ
Быстрое эталонирование *p*H-метров и *p*X-метров 384

Краткие сообщения

Р. ВЭЛЧЕАНУ, Н. ВЭЛЧЕАНУ, Т. ДЕХЕЛЕАН
Синтез хлорида 2-этилгексановой кислоты высокой кислоты 391

Н. ЙУТЕШ-ПЕТРЕСКУ, Т. ЙУТЕШ-ПЕТРЕСКУ
Эволюция реологических параметров остатка термического крекинга ,вследствие процесса коксования 394

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресуЖ
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România



BICEX '95

Bucharest International Chemistry Exhibition

October, 23 - 27, 1995

Către , ... Nr..... /.....
În atenţia .....

Stimaţi Domni,

Avem plăcerea să vă informăm că CHIMINFORM DATA S.A., împreună cu INTEREXPO S.A., sub egida Ministerului Industriilor, au decis să organizeze :

EXPOZIŢIA INTERNAŢIONALĂ A CHIMIEI , BUCUREŞTI
- BICEX '95 -

Expoziţia este concepută ca un forum care să asigure un contact nemijlocit între societăţile producătoare şi potenţialii cumpărători şi beneficiari, atât din ţară cât şi din străinătate, un prilej de schimburi eficiente de informaţii, de încheiere de contracte şi plasare de comenzi.

Potenţialul industriei chimice de a valorifica superior o serie de materii prime, ea însăşi fiind o producătoare de materii prime pentru numeroase alte sectoare ale economiei, îi asigură industriei chimice revenirea la nivelul cerinţelor pieţei.

Tematica expoziţiei include domenii vitale relansării industriei chimice din România: materii prime şi produse finite, tehnologii, echipamente, instalaţii şi aparatură, ecologie.

În cadrul acestei manifestări este prevăzută organizarea de conferinţe şi întâlniri tehnice, pe teme specifice domeniului.

Vă anexăm o scurtă analiză de marketing, împreună cu un formular de participare.

Tarifele informative pentru această expoziţie sunt următoarele:

- chirie pentru spaţiu interior 60 $/mp
- chirie pentru spaţiu exterior 25 $/mp
- înscriere 50 $
- construcţia standului 50-60 $, funcţie de complexitatea lucrării /mp .

Plata se face în lei la cursul oficial al zilei când se emite dispoziţia de plată.
Suprafaţa minimă pentru un stand este de 3x4 m. Pentru suprafeţe mai mari se adaugă module de 3x1 m.

În cazul în care sunteţi, în principiu, interesaţi să ne onoraţi cu participarea Dumneavoastră, vă rugăm să completaţi formularul şi să-l returnaţi la adresa indicată pe acesta.

Asigurându-vă de întregul nostru sprijin în organizarea participării Dumneavoastră la BICEX '95,

Cu stimă,

Paul Gh. ZUGRĂVESCU
Director General
CHIMINFORM DATA S.A.

Tudor VERONA
Director
INTEREXPO S.A.

TEMATICA EXPOZIŢIEI BICEX '95

1. Rafinării şi petrochimie

2. Produse de sinteză fină :

   - industrie de medicamente
   - lacuri şi vopsele
   - coloranţi
   - detergenţi
   - cosmetice şi săpun

3. Îngrăşăminte chimice

4. Industria de fibre şi fire sintetice

   - acrilice
   - poliolefine
   - poliester
   - pe bază de celuloză

5. Produse organice de bază

6. Prelucrare materiale plastice

7. Industria de articole tehnice din cauciuc

   - repere tehnice, anvelope, benzi transportoare ş.a.

8. Produse anorganice

9. Protecţia mediului în industria chimică şi petrochimică

10. Recuperarea şi valorificarea unor subproduse şi produse uzate

11. Utilaje, AMC, SDV, armături diverse

CARMEN BOERIU

Studiul reacţiilor de oxidare catalizate de peroxidază în mediu organic

I. Oxidarea *p*- anisidinei

C.Z.: 547. 564. 4

The paper presents a study of the peroxidase catalytic activity, in the oxidation reactions taking place in the oxidation reactions taking place in organic solvents. It was proved that the peroxidase mainlains its catalytic activity in the hydrophobic organic solvents. The influence of water concentration in the reaction medium upon the enzimatic activity was studied, and the kinetic parameter values of the p-anisidine oxidation reaction with hydrogen dioxide and peroxidase in hexadecane were determined.

Enzimele sunt catalizatori cu multiple aplicaţii în industria organică de sinteză, datorită activităţii lor catalitice ridicate, selectivităţii mari şi posibilităţii realizării proceselor enzimatice în condiţii blânde de temperatură şi presiune. Aplicarea lor în industrie, limitată în prezent de faptul că reacţiile au loc în medii apoase, este în continuă creştere, demonstrându-se în ultimii ani că enzimele îşi pot manifesta activitatea catalitică şi în medii organice [1-4].

Există mai multe modalităţi de realizare practică a reacţiilor enzimatice în medii organice şi anume: în sisteme bifazice apă - solvent organic, când enzima se găseşte în faza apoasă ce este înconjurată de faza organică, în sisteme monofazice ce pot fi constituite fie din soluţiile apoase ale unor solvenţi organici miscibili cu apa, ca de exemplu acetona sau metanolul, fie din solvenţi organici hidrofobi aproape anhidri. Ultimul caz pare a fi deosebit de avantajos deoarece pe de o parte permite utilizarea enzimelor neimobilizate insolubile în solvenţi organici, recuperarea lor şi reutilizarea lor, iar pe de altă parte, elimină unele reacţii secundare nedorite ce pot avea loc în apă. Totodată, marea majoritate a substanţelor organice, ce pot constitui reactanţi în multe reacţii catalizate de enzime, precum şi produsele de reacţie, prezintă solubilităţi mult mai ridicate în solvenţi organici decât în apă, fapt ce prezintă numeroase avantaje.

Pornind de la aceste considerente, cercetările efectuate şi prezentate în această lucrare au fost orientate în sensul determinării activităţii peroxidazei, enzimă din clasa oxidoreductazelor, ce catalizează o mare varietate de reacţii, în diferiţi solvenţi organici.

Partea experimentală

S-au utilizat următorii reactivi de puritate analitică furnizaţi de firma "Sigma": *p*-anisidină, peroxidază cu o activitate de aproximativ 190 unităţi purpurogalină/mg, apă oxigenată 30%, toluen, hexan, pentadecan, hexadecan, acetat de etil. Concentraţia apei oxigenate s-a determinat prin titrare cu $KMnO_4$.

Peroxidaza a fost adsorbită pe sticlă poroasă conform metodei descrise în [4].

Determinările experimentale s-au efectuat astfel: într-o fiolă de 25 ml s-au introdus granule de sticlă pe care, în prealabil, a fost adsorbită peroxidaza în concentraţie de 4,5 mg peroxidază/g sticlă şi 5 ml soluţie 1 mM de *p*-anisidină dizolvată în hexan sau alt solvent organic. Reacţia a fost iniţiată prin adăugarea a 25 µl soluţie apă oxigenată 0,1 mM realizând astfel în amestecul de reacţie o concentraţie de 0,5 mM H_2O_2 şi respectiv 0,5 % H_2O (procente de volum). Amestecul de reacţie s-a menţinut sub agitare

Dr.ing.CARMEN BOERIU, Universitatea Tehnică, Timişoara. Facultatea de Chimie, Biologie şi Geografie

la temperatură constantă (25±0.1°C) timp de aproximativ 20 min. Evaluarea cantitativă a reacției s-a realizat prin urmărirea în timp a formării produsului de reacție, măsurând variația extincției la λ=447,5 nm, lungime de undă, ce corespunde maximului de absorbție a produsului de reacție. S-au calculat astfel vitezele inițiale de reacție pentru toate experimentele efectuate.

Variația concentrației apei, respectiv a apei oxigenate, în amestecul de reacție s-a realizat prin modificarea volumului, respectiv a concentrației soluției de apă oxigenată adăugate.

Activitatea peroxidazei s-a exprimat în micromoli de *p, p'*-dimetoxiazobenzen format într-un minut de 1 mg de peroxidază și s-a determinat raportând viteza inițială de reacție la concentrația enzimei.

Rezultate și discuții

Peroxidaza catalizează cu viteze mari oxidarea cu apă oxigenată a unui mare număr de fenoli și amine aromatice atât în apă, cât și în solvenți organici, ca de exemplu cloroform [5].

În cazul reacțiilor de oxidare realizate în prezența unui solvent organic, peroxidaza a fost utilizată sub formă solidă, fiind depusă pe suprafața unor granule de sticlă hidratate cu un tampon de *p*H identic cu *p*H-ul optim al peroxidazei (*p*H = 7,0). În lucrarea de față s-au extins cercetările asupra unei game mai variate de solvenți organici, incluzând hidrocarburi aromatice, parafine, esteri. Ca reacție de bază s-a ales oxidarea *p*-anisidinei cu apă oxigenată în prezența peroxidazei, când se formează cu randament cantitativ, *p,p'*-dimetoxiazobenzenul, ce prezintă un maxim distinct de absorbție în domeniul vizibil la λ = 447, 5 nm. Pentru acest sistem s-a determinat activitatea catalizatorului în diferiți solvenți organici și s-a urmărit influența concentrației apei din mediul de reacție asupra activității peroxidazei. Totodată, s-a studiat cinetica reacției de oxidare a *p*-anisidinei cu apă oxigenată și peroxidază în hexadecan.

Astfel s-a determinat, conform metodologiei descrise, activitatea peroxidazei în diferiți solvenți organici și s-au comparat valorile obținute cu cea a activității enzimei în cazul desfășurării reacției enzimatice în apă. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul 1.

Din datele prezentate se observă că peroxidaza își menține activitatea catalitică și în cazul în care reacția se desfășoară în solvenți hidrofobi nemiscibili cu apa. Cu cât solventul este mai hidrofob, cu atât activitatea enzimei este mai mare, fapt ce se poate explica dacă se admite că, în solvenți organici hidrofobi, enzima dispune de cantitatea de apă necesară desfășurării reacției enzimatice, apă ce se află distribuită într-o peliculă subțire în jurul moleculei enzimei. Dacă reacția are loc într-un solvent organic hidrofil nemiscibil cu apa, ca de exemplu acetatul de etil, activitatea enzimei este drastic scăzută, ea tinzând spre zero. Această comportare se poate explica dacă se admite că solventul fixează apa din sistem, aceasta devenind inaccesibilă pentru enzimă. În aceste cazuri este necesară o presaturare a solventului cu apă.

În continuare, s-a urmărit influența concentrației apei din mediul de reacție asupra activității enzimei. Așa cum se observă din figura 1, creșterea concentrației apei în sistem de la 0 la 0,5% duce la o creștere semnificativă a activității catalitice a peroxidazei; la o concentrație mai mare de apă, creșterea activității enzimei este nesemnificativă. Se desprinde de aici concluzia că, pentru ca enzima să fie activă în cazul în care reacția pe care o catalizează se desfășoară într-un solvent organic hidrofob (de exemplu hexadecan), este suficientă prezența unei concentrații minime de apă de aproximativ 0,5 %, ce constituie așa-numita "apă esențială", absolut necesară pentru ca o reacție enzimatică să aibă loc.

Tabelul 1

ACTIVITATEA PEROXIDAZEI ÎN DIFERIȚI SOLVENȚI ORGANICI ÎN REACȚIA DE OXIDARE A *p*-ANISIDINEI CU APĂ OXIGENATĂ. CONDIȚII DE REACȚIE: 1mM *p*-ANISIDINĂ,0,2 mM H_2O_2, 0,5 % H_2O, 1 μg/ml PEROXIDAZĂ, 25°C

Solvent	Activitate $\mu mol/mg_{HRP} \cdot min$	Activitate relativă, %
Apă	430,0	100,0
Acetat de etil	1,2	0,2
Toluen	43,0	10,0
Hexan	150,0	34,8
Hexadecan	145,2	33,8
Pentadecan	114,5	26,5

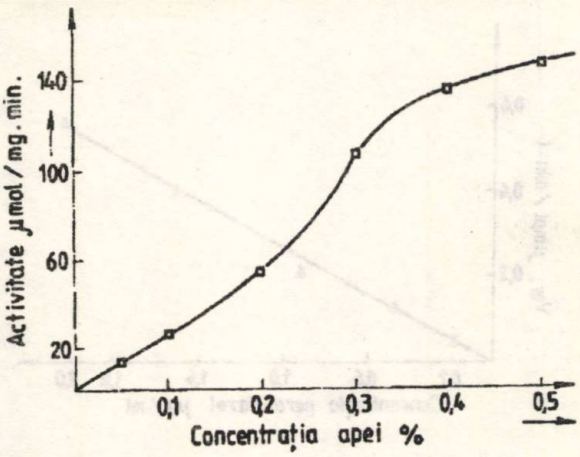


Fig. 1

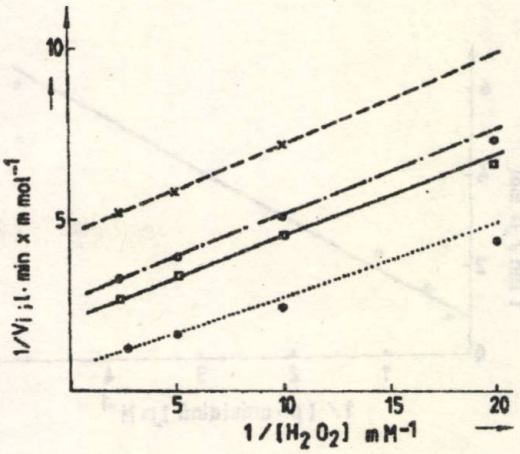


Fig. 2

Reacția de oxidare a *p*-anisidinei cu apă oxigenată și peroxidază este o reacție complexă cu două substraturi, care are loc conform următoarei scheme generale:

$$S_1 + S_2 \xrightleftharpoons{\text{peroxidază}} P_1 + P_2$$

Reacția este caracterizată de o ecuație cinetică de forma:

$$v_i = \frac{V_{max} \times S_1 \times S_2}{K_{M1} \times S_2 + K_{M2} \times S_1 + S_1 \times S_2} \qquad (1)$$

unde v_i este viteza inițială de reacție (µmol/l.min), V_{max} reprezintă viteza maximă de reacție (µmol/l.min), S_1 și S_2 sunt concentrațiile inițiale ale celor două substraturi, apa oxigenată și *p*-anisidina (mM), iar K_{M1} și K_{M2} sunt constantele Michaelis pentru apă oxigenată, respectiv *p*-anisidină (*mM*). Prin linearizarea prin metoda Lineweaver-Burk ecuația (1) devine:

$$\frac{1}{v_i} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{K_{M2}}{V_{max}} \times \frac{1}{S_1} + \frac{K_{M2}}{V_{max}} \times \frac{1}{S_2} \qquad (2)$$

Artificiul experimental și teoretic, care facilitează determinarea constantelor cinetice, constă în studierea variației vitezei inițiale ca o funcție de variația concentrației unuia din cele două substraturi, în condițiile menținerii constante a concentrației celui de al doilea substrat.

În acest sens, în experimentele efectuate s-a studiat variația vitezei inițiale de reacție în funcție de concentrația apei oxigenate, menținând constante concentrațiile *p*-anisidinei și a peroxidazei. Reprezentând grafic $1/v_i = f(1/H_2O_2)$ de obține o familie de drepte paralele (fig.2), a cărei pantă este egală cu raportul K_{M1}/V_{max}, iar ordonata la origine are expresia $1/V_{max}\,(1+K_{M2}/S_2)$.

Valorile parametrilor cinetici se determină din reprezentările secundare, în care se reprezintă grafic punctele de intersecție cu ordonata, *a*, ale dreptelor din reprezentarea primară, în funcție de inversul concentrației substratului fix (fig.3). În acest caz, panta dreptei este egală cu raportul K_{M2}/V_{max}, iar ordonata la origine este egală cu $1/V_{max}$.

În acest mod s-au determinat experimental următoarele valori ale parametrilor cinetici ai reacției de oxidare a *p*-anisidinei cu apă oxigenată și peroxidază în hexadecan:

$V_{max} = 2{,}5$ µmol/l.min, $K_{M1} = 0{,}425$ mM, $K_{M2} = 5{,}43$ mM.

Constanta catalitică a procesului este $k_2 = 60\ s^{-1}$.

Determinând viteza maximă de reacție pentru diferite concentrații inițiale de enzimă se observă existența unei creșteri lineare a vitezei maxime de reacție cu creșterea concentrației enzimei (fig.4).

Prin experimentele efectuate s-a demonstrat că reacția de oxidare catalizată de peroxidază în mediu organic respectă schema generală Michaelis-Menten. Totodată, reacția de oxidare a *p*-anisidinei cu apă oxigenată în prezența peroxidazei în hexadecan, are loc conform unui mecanism ping-pong, pentru reacții cu două substraturi. Și în aceste condiții enzima prezintă o afinitate ridicată atât pentru apă oxigenată, cât și pentru substratul aromatic cu rol de donor de protoni, *p*-anisidina.

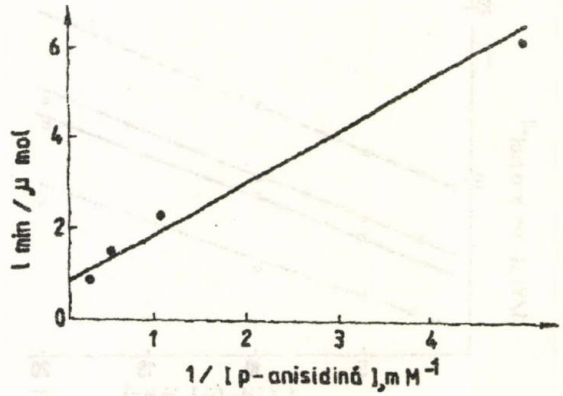


Fig. 3

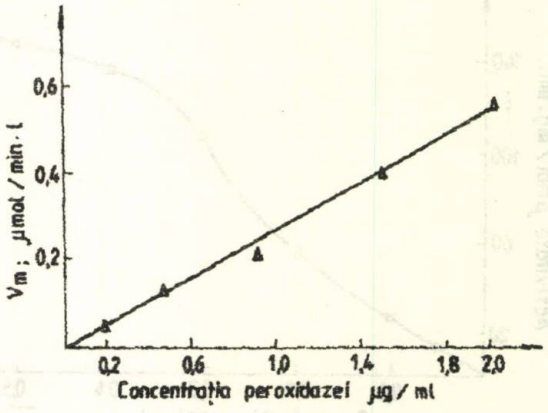


Fig. 4

Concluzii

Cercetările efectuate au demonstrat că peroxidaza își menține activitatea catalitică în reacțiile de oxidare în solvenți organici hidrofobi, în prezența unei concentrații mici de apă. S-au determinat valorile parametrilor cinetici ai reacției de oxidare a *p*-anisidinei cu apă oxigenată în hexadecan și s-a demonstrat existența unei dependențe lineare între viteza maximă de reacție și concentrația enzimei.

Bibliografie

1.KLIBANOV,A.M., ALBERTI,B.M., MORRIS,E.D. și FELSHIN,L.N., J. Appl. Biochem., **3**, 1980, p.414
2. ALBERTI,B.N. și KLIBANOV,A.M., Biotechn. Bioeng.Symp., **11**, 1981, p.373
3. KLIBANOV,A.M. și MORRIS,E.D., Enzyme Microb.Technol., **3**, 1981, p.119
4. BOERIU,C.G., DORDICK,J.B. și KLIBANOV,A.M., Bio/Technology, **4**, 1986, p.997
5. KAZANDJIAN, R.Z., DORDICK,J.S. și KLIBANOV,A.M., Biotechnol. Bioeng., **28**, 1986, p.117

Intrat în redacție : 11 XI 1991

Brevet

AMESTEC DE SILICIURI DE MOLIBDEN ȘI PROCEDEUL DE SINTEZĂ A ACESTUIA

Brevet RO nr. 106 867
Int. Cl.[5]: C 01 B 33/06

Amestecul de siliciuri de molibden, obținut conform invenției, este constituit din maxim 7% Mo_5Si_3 și în rest din $MoSi_2$.

Procedeul de sinteză a acestui amestec constă în încălzirea la temperaturi de 1200-1600^{0}C, cu un palier de 1-5 h la temperatura maximă, în atmosferă de azot sau argon, a amestecului de 62,35-63,10% Mo și 37,65-36,90% Si.

Atmosfera de protecție se menține la creșterea temperaturii, în timpul desfășurării reacției de sinteză și, respectiv, la răcire.

ION SEBE
ANCA NICOLAE
OVIDIU MAIOR

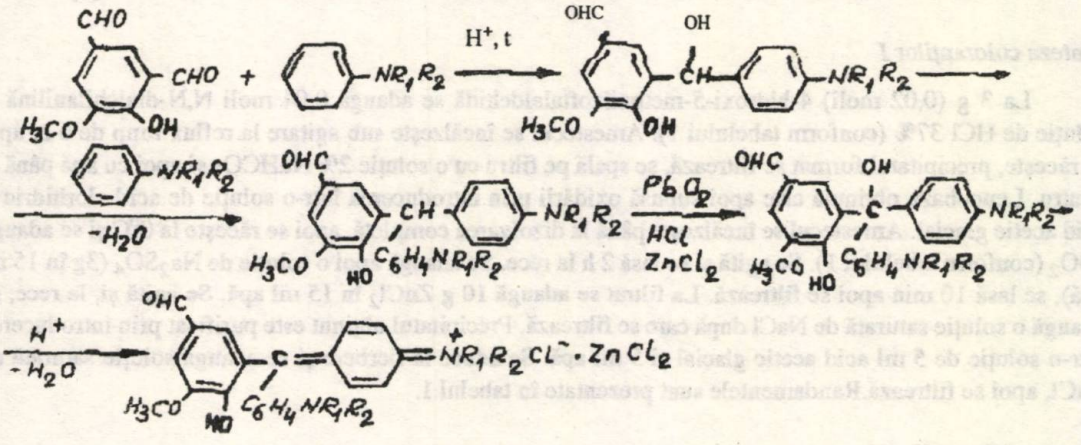
Coloranți triarilmetanici și diazometinici derivați de la 5-formilvanilină

C.Z.: 667. 21 : 668. 533. 7

The paper presents the synthesis of some new dyes that are derived from 4-hydroxy-5-methoxyisophthalaldehyde (5-formylvaniline). By applying the method of the "benzaldehydic" synthesis, by the condensation of 5-formylvaniline with N,N-dialkylanilines, triarylmethane dyes are obtained. They have big molecules and potential tinctorial qualties. Monocondensation and dicondensation products are thus produced, depending on the molar ratio of the reactants. On the other hand, azomethinic dyes result from the condensation of 5-formilvaniline with different arylsulfonamides. These dyes have potential qualities of biodyes and they can be used in the biological test.

4-Hidroxi-5-metoxi-izoftalaldehida (5-formilvanilina) întâlnită în natură mai ales în vegetale; poate fi preparată din lignină. Această substanță este utilizată în industria alimentară, farmaceutică, a produselor cosmetice și în agricultură ca bioregulator [1]. Literatura de specialitate nu menționează utilizarea acestei substanțe în sinteza de coloranți. În schimb monoaldehidele aromatice divers substituite se utilizează la obținerea coloranților triarilmetanici. De exemplu, colorantul Verde Malachit se prepară prin condensarea a doi moli de dimetilanilină cu un mol de benzaldehidă urmată de oxidare [2]. Datele din literatură menționează însă utilizarea dialdehidelor aromatice în sinteze de coloranți diazometinici [3,4].

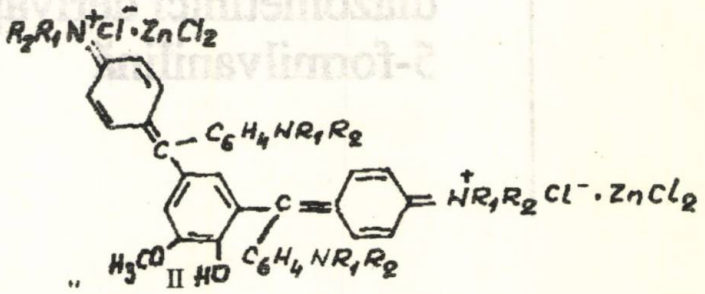
În această lucrare se descrie sinteza unor coloranți triarilmetanici prin condensarea 4-hidroxi-5-metoxiizoftalaldehidei (1 mol) cu N,N-dimetilanilină, N,N-dietilanilină, N-benzil-N-etilanilină și N-cianoetil-N-etilanilină (2 moli) în mediu apos conținând acid clorhidric necesar formării clorhidraților aminelor respective. Leucobaza formată și filtrată este dizolvată în soluție apoasă diluată de acid clorhidric și, sub o bună agitare, oxidată la 0°, cu cantitatea strict necesară de PbO_2. Baza carbinolică formată, în prezența acidului clorhidric se transformă rapid în colorant. Prin adăugare de Na_2SO_4 precipită $PbSO_4$ care se separă prin filtrare. Filtratul se tratează cu Na_2CO_3 pentru precipitarea bazei carbinolice care se filtrează, se redizolvă în acid clorhidric și se precipită cu clorură de zinc colorantul albastru-verzui sub formă de sare dublă de zinc.



I_a: $R_1=R_2=CH_3$; I_b: $R_1=R_2=C_2H_5$; I_c: $R_1=C_2H_5$, $R_2=CH_2C_6H_5$; I_d: $R_1=C_2H_5$, $R_2=CH_2CH_2CN$

Prof. dr. ION SEBE, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială, conf. dr. ANCA NICOLAE și prof. dr. OVIDIU MAIOR, Universitatea București. Facultatea de Chimie

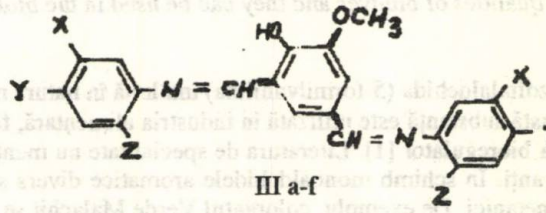
Lucrându-se la un raport molar aldehidă:amină, 1:10 se obține produsul de dicondensare de culoare verde cu formula următoare:



II

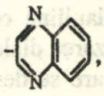
II_a: R_1=R_2=CH_3; II_b: R_1=R_2=C_2H_5; II_c: R_1=C_2H_5, R_2=$CH_2C_6H_5$; II_d: R_1=C_2H_5, R_2=CH_2CH_2CN

În scopul obținerii altor coloranți diazometinici, decât cei cunoscuți în literatura de specialitate, dat fiind numărul redus al acestora [3,4] 5-formilvanilina a fost supusă condensării cu 2-metoxi-5-(N - dietilsulfonil)-anilină, 2-metoxi-5-metil-4-(N-dietilsulfonil)-anilină, 4-sulfonamidoanilină, sulfochinoxalină, 2,5-dimetoxi-4-(N-izopropilsulfonil)-anilină și 2,5-dimetoxi-4-(N-dimetilsulfonil)-anilină. Reacția de condensare are loc în etanol catalizată de acid clorhidric, prin încălzire la reflux timp de 3-3, 5 h ducând la coloranți de formula III.



III a-f

III_a: X = SO_2NEt_2, Y = H; Z = OCH_3
III_b: X = CH_3; Y = SO_2NEt_2, Z = OCH_3
III_c: X = H; Y = SO_2NH_2, Z = H



III_d: X = H, Y = SO_2HN, , Z = H

III_e: X =Z=OCH_3, Y = $SO_2HNCH(CH_3)_2$
III_f: X = Z = OCH_3, Y = $SO_2N(CH_3)_2$

Partea experimentală

Sinteza 4-hidroxi-5-metoxiizoftalaldehidei

Sinteza 4-hidroxi-5-metoxiizoftalaldehida a fost efectuată conform datelor de literatură [5].

Sinteza coloranților I

La 3 g (0,02 moli) 4-hidroxi-5-metoxiizoftalaldehidă se adaugă 0,04 moli N,N-dialchilanilină și soluție de HCl 37% (conform tabelului 1). Amestecul se încălzește sub agitare la reflux timp de 6 h, apoi se răcește, precipitatul format se filtrează, se spală pe filtru cu o soluție 2% $NaHCO_3$ și apoi cu apă până la neutru. Leucobaza obținută este apoi supusă oxidării prin introducerea într-o soluție de acid clorhidric și acid acetic glacial. Amestecul se încălzește până la dizolvarea completă, apoi se răcește la 0°C și se adaugă PbO_2 (conform tabelului 1). Se agită și se lasă 2 h la rece. Se adaugă apoi o soluție de Na_2SO_4 (3g în 15 ml apă), se lasă 10 min apoi se filtrează. La filtrat se adaugă 10 g $ZnCl_2$ în 15 ml apă. Se agită și, la rece, se adaugă o soluție saturată de NaCl după care se filtrează. Precipitatul obținut este purificat prin introducerea într-o soluție de 5 ml acid acetic glacial și 5 ml apă. Se aduce la fierbere și se adaugă soluție saturată de NaCl, apoi se filtrează.Randamentele sunt prezentate în tabelul 1.

Sinteza coloranților II

Coloranții de formula II se obțin în mod identic cu o singură modificare. Se folosește un exces de amine aromatice care se elimină după încălzirea de 6 h, prin antrenare cu vapori de apă. Randamentele în coloranții II sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

PRINCIPALELE DATE PRIVIND COLORANȚII I-III

Colorant	Culoare	5-Formil-vanilina, moli	Amina, moli	HCl, ml	PbO_2 g	η, %	Spectre Viz		Rezistențe M/P			
							λ_{max}	$lg\varepsilon_{max}$	R_l	R_t	R_{sp}	
I_a	albastru-verzui	0,02	N,N-dimetilanilină 0,04	9	2,3	71	595	3,75	3/4	4	5	-
I_b	albastru-verzui	0,02	N,N-dietilanilină 0,04	23 29	2,3	87	590	3,80	3/4	4/5	4	-
I_c	albastru-verzui	0,02	N-benzil-N-etilanilină 0,04	29	2,3	91	605	4,00	4	4/5	4/5	-
I_d	albastru-verzui	0,02	N-cianoetil-N-etilanilină 0,04	29	2,3	91	610	3,95	4	4/5	4	-
II_a	verde	0,02	N,N-dimetilanilină 0,2	10	2,3	69	750	4,15	4	4	4/5	-
II_b	verde	0,02	N,N-dietilanilină 0,2	25	2,3	85	760	4,80	4	5	4/5	-
II_c	verde	0,02	N-benzil-N-etilanilină 0,2	30	2,3	89	755	4,25	5	5	5	-
II_d	verde	0,02	N-cianoetil-N-etilanilină 0,02	30	2,3	87	700	4,05	5	5	5	-
III_a	portocaliu	0,01	2-metoxi-5-(N-dietilsulfonil)-anilină 0,02	20	-	71	494	3,66	-	-	-	0,8
III_b	roșu-portocaliu	0,01	2-metoxi-5-metil-4-(N-dietilsulfonil)-anilină 0,02	7	-	78	480	3,75	-	-	-	1,2
III_c	roșu	0,01	4-sulfonamido-anilină 0,02	7	-	84	500	3,10	-	-	-	1,0
III_d	galben-portocaliu	0,01	sulfochinoxalină 0,02	10	-	95	504	3,18	-	-	-	0,8
III_e	oranj	0,01	2,5-dimetoxi-4-(N-izopropilanilină 0,02	10	-	79	516	4,08	-	-	-	1,4
III_f	oranj	0,01	2,5-dimetoxi-4-(N-dimetilsulfonilanilină)	10	-	80	495	3,92	-	-	-	1,4

M/P = martor/proba R_l = rezistența la lumină; R_t = rezistența la transpirație; R_{sp} = rezistența la spălat

Sinteza coloranților III

Se introduc 0,02 moli amină solubilizată într-o soluție de HCl 10% în 50 ml alcool etilic și apoi 0,01 moli 4-hidroxi-5-metoxiizoftalaldehidă. Amestecul se încălzește 3-3,5 h pe baie de apă la reflux. Se toarnă apoi într-un pahar Berzelius și se lasă la temperatura camerei timp de 24-62 h pentru cristalizarea produsului de condensare. Precipitatul format se filtrează și se usucă. Randamentele de obținere a coloranților III sunt prezentate în tabelul 1.

Rezultate și discuții

Coloranții I-III au fost sintetizați conform părții experimentale și datelor din tabelul 1. După purificare, coloranții au fost supuși analizei spectrale în IR și în vizibil. Din analiza spectrală în domeniul IR a coloranților I s-a constatat înregistrarea grupării formil la 1680 cm^{-1} corespunzând grupei formil din poziția *para* față de grupa hidroxil din molecula 4-hidroxi-5-metoxiizoftalaldehidei [5,6]. Această informație sugerează faptul că a avut loc condensarea aminei cu 4-hidroxi-5-metoxiizoftalaldehida numai

la grupa formil din poziția *orto* față de grupa hidroxil obținându-se coloranții de monocondensare I. În spectrele IR ale coloranților II se constată dispariția frecvențelor corespunzătoare ambelor grupe formil, ceea ce pune în evidență formarea coloranților cu formula II. În spectrele IR ale coloranților III purificați din etanol se observă dispariția semnalului corespunzător frecvenței grupelor carbonil aldehidice de la 1650 cm^{-1} și respectiv 1700 cm^{-1} [5, 6] și apariția semnalului corespunzător frecvenței grupei azometinice la 1614-1620 cm^{-1}[7]. Spectrele de absorbție în vizibil au fost înregistrate din acetonitril obținându-se maximele de absorbție din tabelul 1. În spectrele în vizibil ale coloranților III se observă o bandă de absorbție în domeniul 430-540 nm, grupele OCH_3, OH, SO_2NR_2 exercitându-și efectul batocrom corespunzător (tabelul 1).

Coloranții I și II au fost aplicați pe mătase naturală după procedeul vopsirii cu coloranți cationici [8]. Rezistențele vopsirilor cu acești coloranți sunt bune și foarte bune (tabelul 1). Pe lângă calitățile de pigmenți organici, dat fiind insolubilitatea lor în apă, coloranții cu formula III pot avea și calități de biocoloranți. A fost verificată capacitatea de captatori de radicali liberi a acestora, rezultatele fiind date în tabelul 1. Se constată că numai trei dintre compuși sintetizați (III_b, III_e, III_f) prezintă bună activitate captatoare (tabelul 1). Metoda de testare a constat în compararea cantității de radicali liberi în absența, respectiv în prezența coloranților.

Concluzii

1. S-a introdus în sinteza de coloranți cu rezultate bune, 4-hidroxi-5-metoxiizoftalaldehida.
2. Coloranții triarilmetanici cu formula I și II, prezintă interes aplicativ datorită rezistențelor vopsirilor cu aceștia, bune și foarte bune la tratamente umede și termice și satisfăcătoare la lumină.
3. Coloranții diazometinici cu formula III au bune calități de pigmenți pentru lacuri nitrocelulozice și mase plastice, iar o parte dintre ei și calități de biocoloranți.

Bibliografie

1. KIRK, E. și OTHMER, D., Encyclopedia of Chemical Tehnology, Sec. Edition, 2,5,6, Interscience Publishers inc, New York, London, Sidney, Toronto, 1970
2. HANOUSEK, V. și MATRIKA, M., Chem. Listy, **50**, 1956, p. 1969
3. LENOIR, J. și LIGOT, J (Etablssements Kuhlmann), Brevet Franța, nr. 1479348, 1967
4. BOGOSLOVSKII, B.M., J. Gen. Chem. 14, 1944, p. 955; Cf. Chem. Abstr., **39**, 1945, p. 4598[2]
5. MAIOR, O. și NICOLAE, A., Rev. Chim. (București), **41**, nr. 2, 1990, p. 19
6. UMEMURA, S., TAKAMITSU, N. și HARADA, K, Ube Ind. Ltd., Jpn. Kokai Kaho, CO 7547/575, 1981; Cf. Chem. Abstr., **96**. 1982, P 68997 n
7. BALABAN, A.T., BANCIU, M. și POGANY, I., Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983, p. 28
8. GRINDEA, M., HANGANU, A., GRIGORIU, E. și PUȘCAȘ, L., Tehnologie chimică textilă, București, Ed. Tehnică, 1981

Intrat în redacție: 8 IV 1994

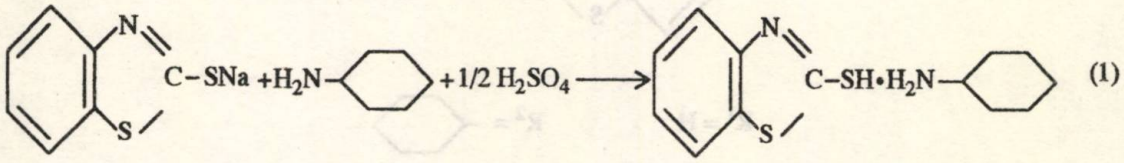
SEVER ŞERBAN
GHEORGHE AIVĂNESE
NICOLAE D. TOTIR
ELISABETA BÂLBÂIE
ŞTEFANIA STOICESCU

Urmărirea sintezei N-ciclohexilbenztiazilsulfenamidei prin măsurători de potenţial redox

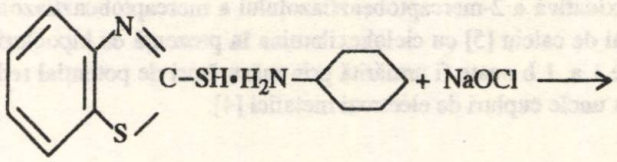
C.Z.: 530. 19 : 547. 42

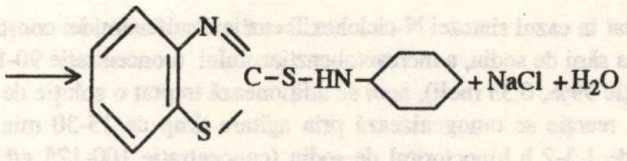
The synthesis of N-cyclohexyl (2-benzothiazolyl) sulfenamide by oxidative coupling of 2-mercaptobenzothiazole sodium salt, cyclohexylamine and sodium hypochlorite solution as oxidizing agent, has been investigated by redox potential measurements with Pt/SCE electrodes. The proper potential difference variation during the oxidizing agent addition has been established.

Sinteza N-ciclohexilbenztiazilsulfenamidei prin condensarea oxidativă a sării de sodiu a mercaptobenztiazolului cu ciclohexilamina în prezenţă de hipoclorit de sodiu ca agent oxidant, decurge conform următoarelor reacţii:



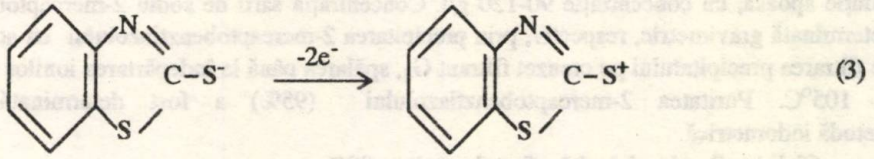
(1)





(2)

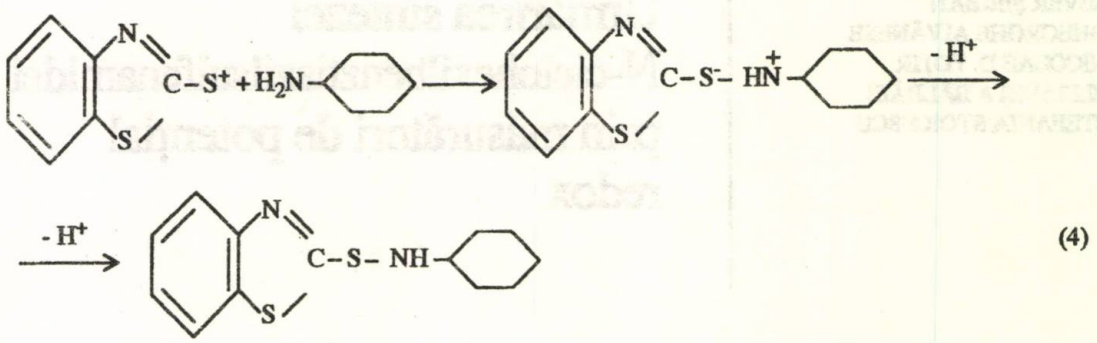
Mecanismul reacţiei de condensare oxidativă [1] a sării de sodiu a mercaptobenztiazolului cu ciclohexilamina în prezenţă de agent oxidant decurge prin intermediul ionilor de sulfoniu RS^+, care se formează prin pierderea unei perechi de electroni de către ioni 2-mercaptobenztiazil, conform reacţiei:



(3)

Ionul mercaptobenztiazil-2 sulfoniu, format astfel, poate reacţiona în continuare cu ciclohexilamina cu formarea N-ciclohexilbenztiazilsulfenamidei, produsul majoritar de reacţie conform ecuaţiei:

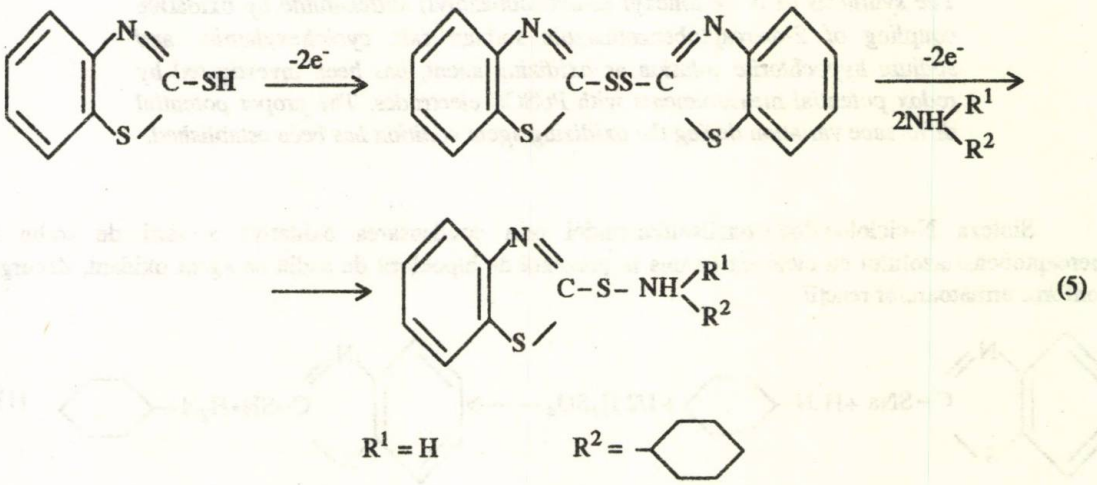
Ing.SEVER ŞERBAN, Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti, dr.chim.NICOLAE D.TOTIR, Academia Română. Institutul de Chimie Fizică "I.G. Murgulescu", Bucureşti, Chim.GHEORGHE AIVĂNESE, ing.ELISABETA BÂLBÂIE şi sing. ŞTEFANIA STOICESCU, Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de Cercetări Materiale Plastice, Bucureşti



(4)

cât şi cu alte specii ionice prezente în masa de reacţie, cu formarea unor produşi secundari.

Un alt mecanism de reacţie, descris în literatura de specialitate [2], implică formarea disulfurii, care ulterior reacţionează cu amina cu obţinerea sulfenamidei, conform reacţiilor:



(5)

Reacţia de cuplare oxidativă a 2-mercaptobenztiazolului a mercaptobenztiazolului de sodiu [3,4], sau a mercaptobenztiazolului de calciu [5] cu ciclohexilamina în prezenţă de hipoclorit de sodiu ca agent oxidant, redată prin ecuaţiile 1 a, 1 b poate fi urmărită prin măsurători de potenţial redox, folosind cuplul de electrozi Pt/ESC/ 3,5/ sau unele cupluri de electrozi metalici [4].

Partea experimentală

Modul de lucru adoptat în cazul sintezei N-ciclohexilbenztiazilsulfenamidei constă în adăugarea sub agitare, peste soluţia apoasă a sării de sodiu, a mercaptobenztiazolului (concentraţie 90-120 g/l, 0,3 moli) a ciclohexilaminei (concentraţie 99%, 0,33 moli), apoi se adiţionează treptat o soluţie de acid sulfuric 20% până la pH 8,9-9. Masa de reacţie se omogenizează prin agitare timp de 15-30 min. În continuare se adiţionează treptat în timp de 1,5-2 h hipocloritul de sodiu (concentraţie 100-125 g/l clor activ). Pe tot parcursul adiţiei hipocloritului de sodiu are loc variaţia potenţialului de oxidoreducere, variaţie care a fost urmărită cu ajutorul cuplului de electrozi Pt /ESC.

Toate substanţele folosite au fost de puritate tehnică. S-a utilizat 2-mercaptobenztiazolat de sodiu, soluţie apoasă, cu concentraţie 90-120 g/l. Concentraţia sării de sodiu 2-mercaptobenztiazolului a fost determinată gravimetric, respectiv, prin precipitarea 2-mercaptobenztiazolului cu acid clorhidric, urmată de filtrarea precipitatului pe creuzet filtrant G_4, spălarea până la îndepărtarea ionilor Cl^- şi uscare în etuvă la 105°C. Puritatea 2-mercaptobenztiazolului (95%) a fost determinată prin titrare prin metodă iodometrică.

Ciclohexilamina folosită a fost de puritate 99%.

Hipocloritul de sodiu tehnic utilizat a avut un conţinut de 100-125 g/l clor activ.

Pentru determinarea conţinutului de clor activ s-a folosit metoda iodometrică. Toate sintezele au fost efectuate utilizându-se acid sulfuric tehnic.

Variaţia potenţialului redox a fost urmărită cu un milivoltmetru Tacussel model S6 N şi cu cuplu de electrozi Pt/ESC.

Tabelul 1

VARIAȚIA POTENȚIALULUI REDOX LA SINTEZA N-CICLOHEXILBENZTIAZILSULFENAMIDEI

Nr. exp.	NaOCl, moli clor activ	Diferența de potențial, mV (ESC)	Randament, %	Punct de topire, °C	Conținut insolubile, %
1	0,643	310	76	86-98	5,9
2	0,545	185	84	91-99	2,9
3	0,449	242	80	92-98	2,32
4	0,528	110	83	93-99	1,66
5	0,502	55	88,6	93,98	0,36
6	0,417	51	87,5	94-98	0,51
7	0,403	50	85,8	94-99	0,88
8	0,372	61	87,3	92,98	0,75
9	0,502	51	83	92-98	0,72
10	0,420	38	68	94-101	0,39

Rezultate și discuții

În tabelul 1 sunt redate variațiile potențialului redox în funcție de cantitatea de hipoclorit de sodiu (exprimat în moli de clor activ) în diferite experimentări de laborator pentru sinteza N-ciclohexilbenztiazilsulfenamidei.

În cazul experimentărilor de laborator 1-3, agentul de oxidare hipocloritul de sodiu a fost adiționat până la o diferență de potențial mai mare de 200 mV. În toate aceste cazuri se observă deteriorarea produsului de reacție, reflectată prin conținutul de substanțe insolubile în etanol, mai mare de 1% și prin scăderea randamentului; dacă se depășește cu mult cantitatea necesară de agent oxidant, în masa de reacție începe formarea treptată a rășinii, în final produsul fiind complet deteriorat.

Din experimentările 4-9 rezultă că diferența de potențial pentru dozarea optimă a agentului oxidant, hipoclorit de sodiu este de 50-60 mV. În aceste condiții s-a obținut N-ciclohexilbenztiazilsulfenamidă, cu cele mai bune caracteristici, respectiv cu conținut de substanțe insolubile în etanol de maxim 1% în toate cazurile.

De asemenea s-au obținut randamente în produs final de minim 85% în majoritatea cazurile.

Din reprezentările grafice ale variației potențialului redox în funcție de volumul de hipoclorit de sodiu adăugat, corespunzătoare experimentărilor 5-9, se observă o variație bruscă a potențialului în momentul adiției cantității optime de agent oxidant. Din datele experimentale se observă că diferența de potențial pentru dozarea optimă a agentului oxidant, hipoclorit de sodiu, este de 50-60mV; în aceste condiții s-a obținut un produs de reacție de cea mai bună calitate având un conținut în substanțe insolubile în etanol de maxim 1% în toate cazurile. De asemenea s-au obținut randamente în produs final de minim 85% în toate cazurile.

Subdozarea agentului oxidant, respectiv oprirea adiției hipocloritului de sodiu la o diferență de potențial mai mică de 50mV, determină scăderea randamentului în produs final, după cum se observă din exemplul 10.

Așa după cum rezultă din figurile 1-10, în cazul folosirii pentru sinteză a unor materii prime de puritate tehnică, valorile potențialului redox nu sunt reproductibile, dar este posibilă stabilirea cantității optime de hipoclorit de sodiu necesară reacției de cuplare oxidativă.

Conform experimentărilor efectuate s-a stabilit că variația de potențial optimă la adiția agentului oxidant hipoclorit de sodiu este de 50mV. În aceste condiții, prin condensarea oxidativă dintre sarea de sodiu 2-mercaptobenztiazolului și ciclohexilamină se obține N-ciclohexil-2-benztiazilsulfenamidă tehnică, cu caracteristici fizico-chimice corespunzătoare.

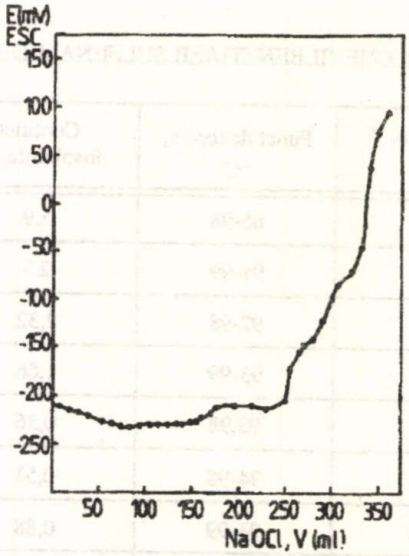


Fig.1 Variaţia potenţialului redox în funcţie de volumul de hipoclorit de sodiu adăugat, în cazul probei 1

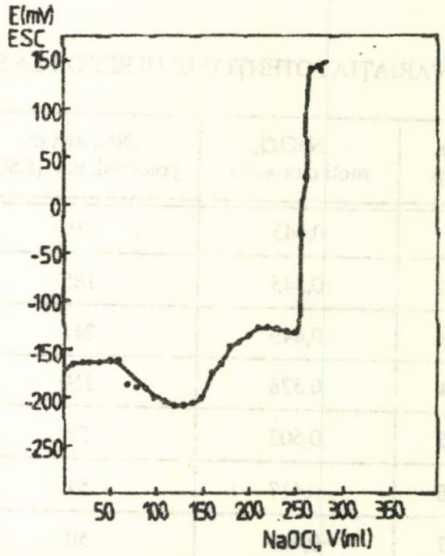


Fig.2 Variaţia potenţialului redox în funcţie de volumul de hipoclorit de sodiu adăugat, în cazul probei 2

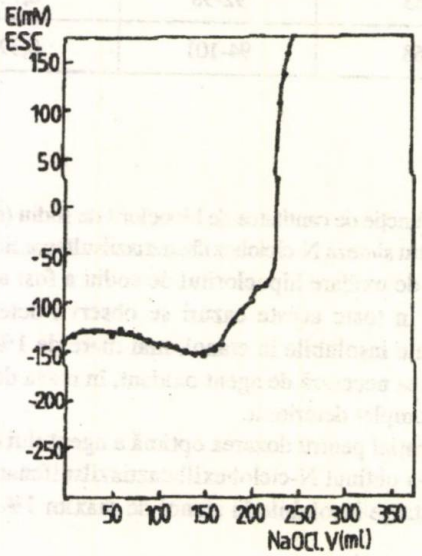


Fig.3 Variaţia potenţialului redox în funcţie de volumul de hipoclorit de sodiu adăugat, în cazul probei 3

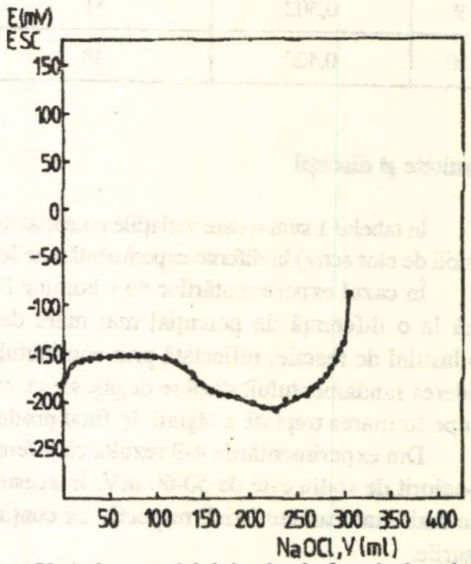


Fig.4 Variaţia potenţialului redox în funcţie de volumul de hipoclorit de sodiu adăugat, în cazul probei 4

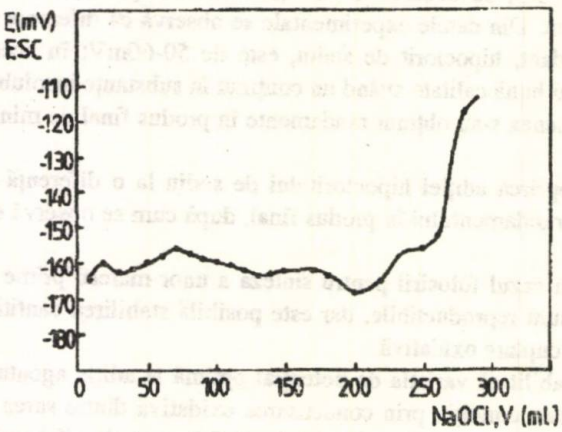


Fig.5 Variaţia potenţialului redox în funcţie de volumul de hipoclorit de sodiu adăugat, în cazul probei 5

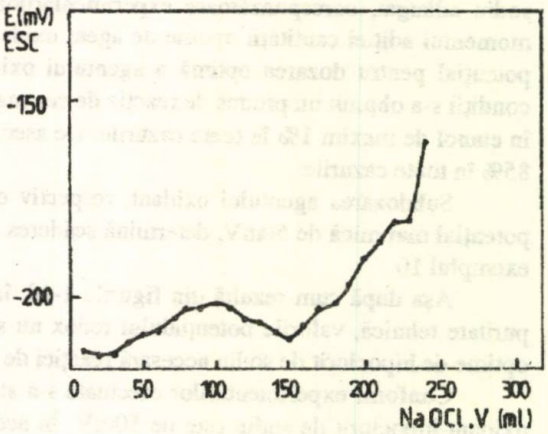


Fig.6 Variaţia potenţialului redox în funcţie de volumul de hipoclorit de sodiu adăugat, în cazul probei 6

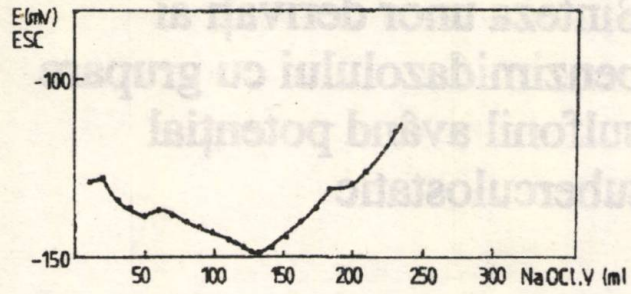


Fig.7 Variaţia potenţialului redox în funcţie de volumul de hipoclorit de sodiu adăugat, în cazul probei 7

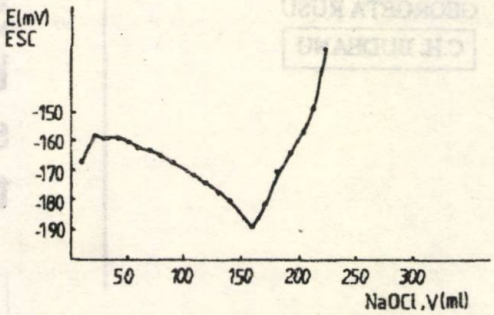


Fig.8 Variaţia potenţialului redox în funcţie de volumul de hipoclorit de sodiu adăugat, în cazul probei 8

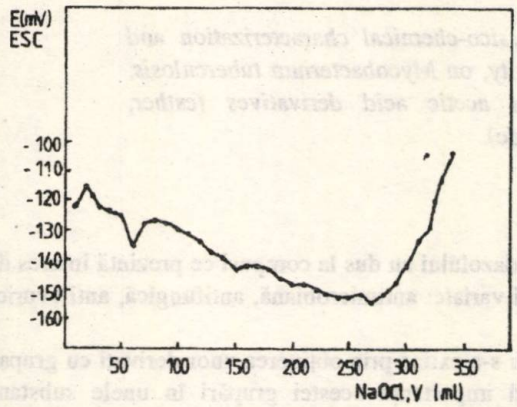


Fig.9 Variaţia potenţialului redox în funcţie de volumul de hipoclorit de sodiu adăugat, în cazul probei 9

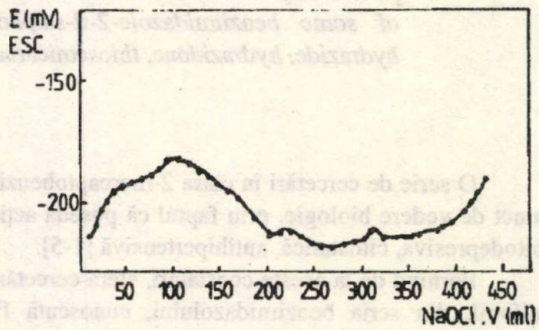


Fig.10 Variaţia potenţialului redox în funcţie de volumul de hipoclorit de sodiu adăugat, în cazul probei 10

Concluzii

Prin urmărirea variaţiei potenţialului redox folosind cuplul de electrozi Pt/ESC, pe parcursul sintezei N-ciclohexilbenztiazilsulfenamidei din materii prime de calitate tehnică, s-a stabilit că în momentul adiţiei cantităţii optime de agent oxidant hipoclorit de sodiu, se produce o variaţie de potenţial de 50-60 mV. În aceste condiţii este posibilă dozarea cantităţii necesare de agent oxidant pentru obţinerea produsului final N-ciclohexilbenztiazilsulfenamidă tehnică, cu caracteristici fizico-chimice corespunzătoare.

Bibliografie

1. BANKS,F.J. şi WIESEMAN,J., J. Appl. Chem., **18**, nr.9, 1968, p.262
2. CARR,E.L. şi YOUNG,K.C., J. Org. Chem., **14**, nr.92, 1949, p.189
3. TOTIR ,N. D., ŞERBAN,S., Brevet RO nr. 103527, 1991
4. TOTIR, N. D., ŞERBAN, S. AIVĂNESE, G., DUMITRAŞCU, S., BÂLBÂIE, E., FERCALĂ, D. şi STOICESCU,S. Brevet RO nr. 104477, 1991
5. KVASNICKA,J. şi KRSKA,S., Brevet CS nr.113006, 1965
6. LUECKEN,J.J. şi SULLIVAN,A.B., Elastometrics, aug. 1981, p.34

Intrat în redacţie : 20 IV 1994

GEORGETA RUSU
C.H. BUDEANU

Sinteza unor derivaţi ai benzimidazolului cu grupare sulfonil având potenţial tuberculostatic

C.Z.: 547. 785. 5

This paper presents the synthesis, physico-chemical characterization and preliminary data about the in-vitro activity, on Mycobacterium tuberculosis, of some benziimidazole-2-il-sulphonyl acetic acid derivatives (esther, hydrazide, hydrazidone, thiosemicarbazide).

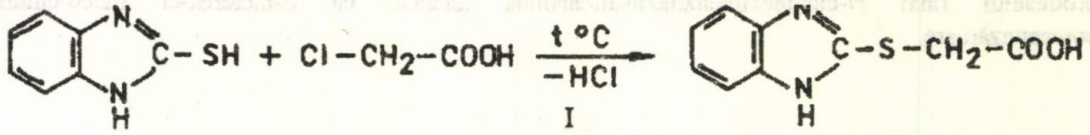
O serie de cercetări în clasa 2-mercaptobenzimidazolului au dus la compuşi ce prezintă interes din punct de vedere biologic, prin faptul că posedă acţiuni variate: antimicrobiană, antifungică, antilevurică, mitodepresivă, citostatică, antihipertensivă [1-5].

Pornind de la aceste constatări, sfera cercetărilor s-a extins prin obţinerea unor derivaţi cu grupare sulfonil, din seria benzimidazolului, cunoscută fiind importanţa acestei grupări în unele substanţe medicamentoase tuberculostatice, antileproase, antibacteriene, antifungice, citostatice [6-9].

S-a urmărit obţinerea unor derivaţi ai acidului benzimidazol-2-il-mercapto-acetic, care să conţină gruparea sulfonil în moleculă, pentru a stabili în ce măsură aceasta influenţează asupra activităţii farmacologice.

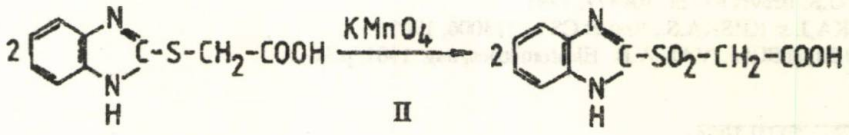
Partea experimentală

Pentru realizarea scopului propus, s-a utilizat ca materie primă 2-mercapto-bezimidazolul care a fost, mai întâi transformat în acid benzimidazol-2-il-mercapto-acetic (I), în mediu apos, la fierbere după datele din literatură [10].



I

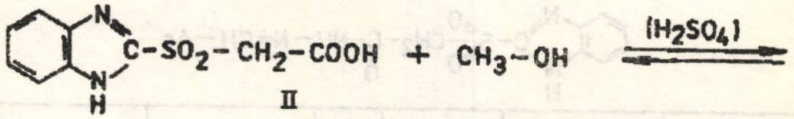
Intermediarul obţinut a fost supus reacţiei de oxidare cu o soluţie apoasă, diluată de permanganat de potasiu, la cald. Excesul de permanganat s-a îndepărtat prin tratare cu alcool etilic, la fierbere, bioxidul de mangan provenit din reacţie, sub formă de precipitat brun, fiind separat prin filtrare. După concentrarea soluţiei rezultate, s-a obţinut acidul bezimidazolil-2-sulfonil-acetic (II) prin precipitare cu o soluţie de acid clorhidric diluat (din sarea sa de potasiu).



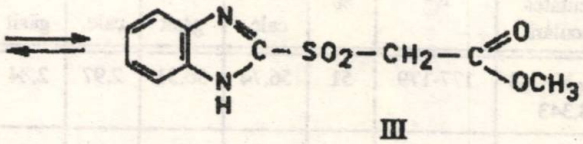
II

Dr.ing. GEORGETA RUSU, Universitatea de Medicină şi Farmacie, Iaşi

Acidul benzimidazolil-2-sulfonil acetic a fost transformat în esterul său metilic (III), prin reacția clasică de esterificare.

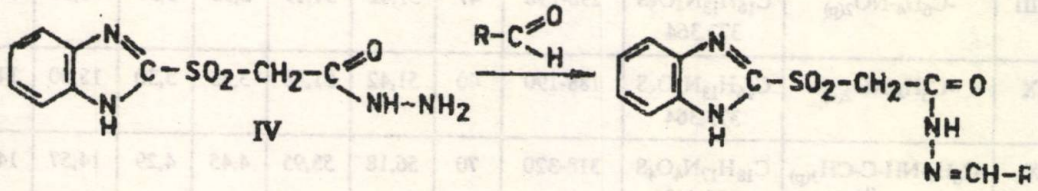


II

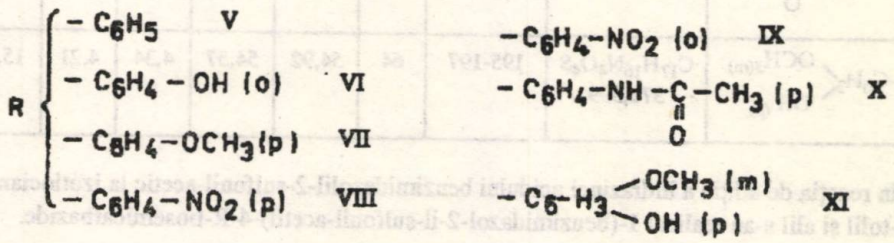


III

Prin tratarea acestuia cu hidrat de hidrazină, în mediu alcoolic, la cald, s-a obținut hidrazida acidului benzimidazolil-2-il-sulfonil-acetic (IV) sub formă de ace mici, strălucitoare, solubile în alcool și în apă la cald, insolubile în eter. Hidrazida a servit la obținerea unei serii de N-acil-hidrazidone (V-XI):



IV



Hidrazidonele obținute cu randamente de 40-84% sunt substanțe cristaline, insolubile în apă, eter, dicloretan, greu solubile în cloroform, solubile la cald în alcool etilic și metilic, propilenglicol, ușor solubile în dimetilformamidă. Unele caracteristici ale acestor compuși sunt prezentate în tabelul 1.

Confirmarea structurii propuse s-a făcut prin analiza spectrală IR. În figura 1 este prezentat spectrul IR al uneia dintre hidrazone, celelalte fiind similare.

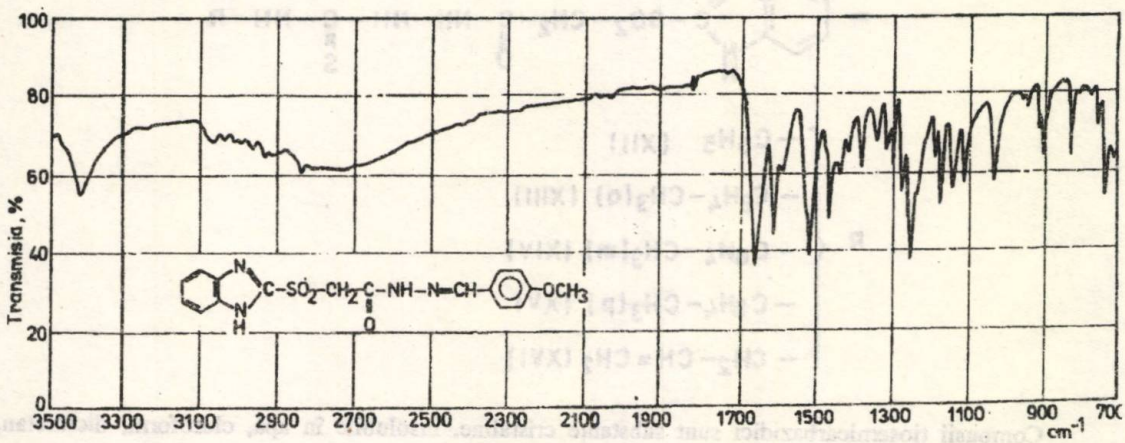
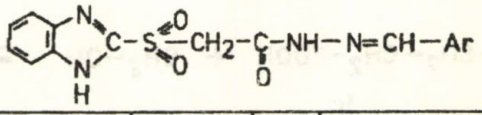


Fig. 1

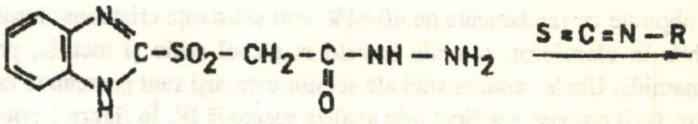
Tabelul 1

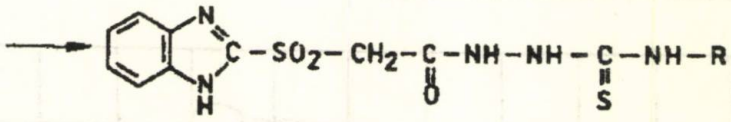
FORMULELE DE STRUCTURĂ, TEMPERATURILE DE TOPIRE ŞI REZULTATELE ANALIZELOR SULFONILHIDRAZIDONELOR SINTETIZATE

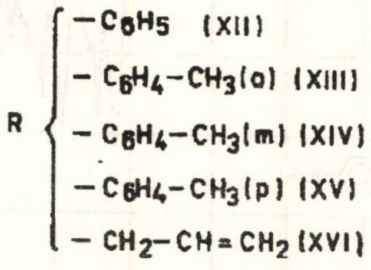


Nr. comp.	Ar	Formula brută şi greutatea moleculară	p.t., °C	Rdt., %	C, %		H, %		N, %	
					calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit
V	$-C_6H_5-$	$C_{16}H_{10}N_4O_3S$ 338,343	177-179	51	56,74	56,31	2,97	2,84	16,55	16,31
VI	$-C_6H_4-OH_{(o)}$	$C_{16}H_{14}N_4O_4S$ 358,371	291-293	64,3	53,57	53,25	3,93	4,07	15,63	15,39
VII	$-C_6H_4-OCH_{3(p)}$	$C_{17}H_{16}N_4O_4S$ 372,397	240-242	84	54,77	54,56	4,33	4,21	15,04	14,85
VIII	$-C_6H_4-NO_{2(p)}$	$C_{16}H_{13}N_4O_5S$ 373,364	296-298	47	51,42	51,19	3,53	3,37	15,00	14,76
IX	$-C_6H_4-NO_{2(o)}$	$C_{16}H_{13}N_4O_5S$ 373,364	188-190	40	51,42	51,58	3,53	3,30	15,00	14,79
X	$-C_6H_4-NH-C(=O)-CH_{3(p)}$	$C_{18}H_{17}N_4O_4S$ 384,440	318-320	70	56,18	55,95	4,45	4,29	14,57	14,71
XI	$-C_6H_3(OCH_{3(m)})(OH_{(p)})$	$C_{17}H_{16}N_4O_4S$ 371,399	195-197	64	54,92	54,57	4,34	4,21	15,08	15,25

Prin reacţia de adiţie a hidrazinei acidului benzimidazolil-2-sulfonil-acetic la izotiocianaţi de fenil, *o*-tolil, *m*-tolil şi alil s-au realizat 1-(benzimidazol-2-il-sulfonil-acetil)-4-R-tiosemicarbazide.





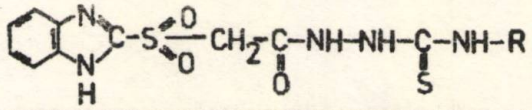


Compuşii tiosemicarbazidici sunt substanţe cristaline, insolubile în apă, cloroform, dicloretan, solubile la cald în alcool, uşor solubile în dimetilformamidă.

În tabelul 2 sunt prezentate unele caracteristici ale acestor compuşi :

Tabelul 2

FORMULELE DE STRUC[illegible]RĂ, TEMPERATURILE DE TOPIRE ŞI REZULTATELE ANALIZELOR SULFONIL - TIOSEMICARBAZIDELOR SINTETIZATE



Nr. comp.	R	Formula brută şi greutatea moleculară	p.t., °C	Rdt., %	C, %		H, %		N, %	
					calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit
XII	$-C_6H_5$	$C_{16}H_{15}N_5O_3S_2$ 389,448	264-266	45	49,32	49,15	3,88	3,70	17,98	17,69
XIII	$-C_6H_4-CH_3$ (o)	$C_{17}H_{17}N_5O_3S_2$ 403,478	286-288	68	50,60	50,87	4,24	4,11	17,35	17,50
XIV	$-C_6H_4-CH_3$ (m)	$C_{17}H_{17}N_5O_3S_2$ 403,478	193-195	41	50,60	50,38	4,24	4,32	17,35	17,11
XV	$-C_6H_4-CH_3$ (p)	$C_{17}H_{17}N_5O_3S_2$ 403,478	251-252	55	50,60	50,51	4,24	4,29	17,35	17,23
XVI	$-CH_2-CH=CH_2$	$C_{13}H_{15}N_5O_3S_2$ 353,518	208-210	36	50,96	50,69	4,27	4,16	19,84	19,65

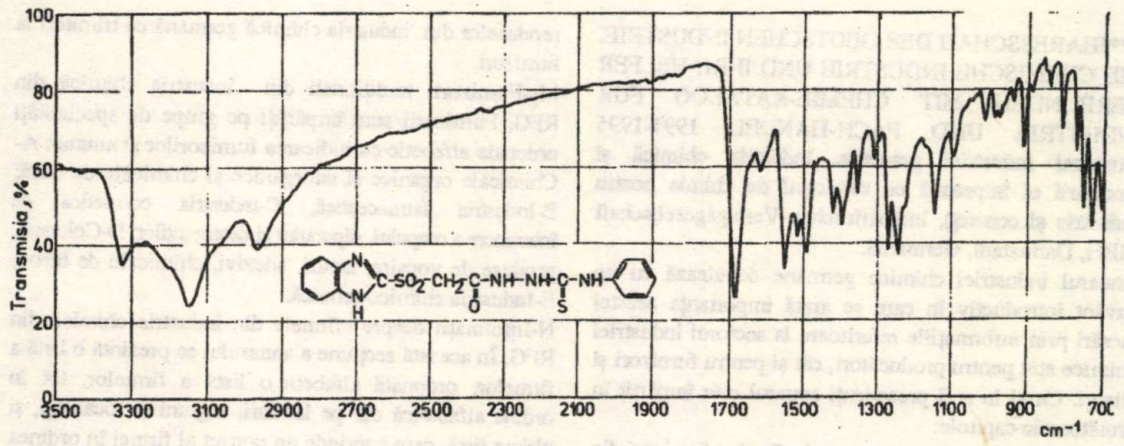


Fig. 2

Prin analiză spectrală IR a fost confirmată structura chimică a tiosemicarbazidelor 1,4-disubstituite sintetizate.

În figura 2 este prezentat, spre exemplificare, spectrul IR al uneia din tiosemicarbazidele obţinute, celelalte posedând benzi de absorbţie similare.

Din investigaţiile preliminare ale unora dintre compuşii sintetizaţi, privind activitatea exercitată faţă de Mycobacterium tuberculosis-efectuate în cadrul Institutului de Ftiziologie - Bucureşti - se constată că cea mai activă s-a dovedit a fi N'-benzimidazol-2-il-sulfonil-acetil-N^2-(*p*-metoxi)-benzaldehid-hidrazidona a cărei concentraţie minimă inhibitorie este de 10 mcg/ml.

Concluzii

- Au fost sintetizaţi 14 compuşi, derivaţi ai acidului benzimidazol-2-il-sulfonil-acetic.
- S-au efectuat analize cantitative de carbon, hidrogen, azot, rezultatele încadrându-se în limitele erorilor experimentale admisibile.
- Confirmarea structurii noilor compuşi s-a făcut prin analiza spectrelor de vibraţie moleculară în IR, care au pus în evidenţă benzi caracteristice vibraţiilor diferitelor grupări prezente în moleculele respective.

- Testarea activității in vitro pe Mycobacterium tuberculosis determină concluzia că cercetările în această serie pot fi continuate și aprofundate pentru o eventuală selectare a unui compus cu activitate superioară și toxicitate redusă.

Bibliografie

1. BUDEANU,C.H., RUSU,G., COJOCARU,Z. și NISTOR,C., Rev. Med. Chirurg. **4**, 1976, p.605
2. BUDEANU,C.H., RUSU,G., COJOCARU,Z. și NISTOR,C., Bul.Inst.Polit.Iași, 1976, XXII, fasc.3-4, p.63
3. BUDEANU,C.H., RUSU,G., COJOCARU,Z. și NISTOR,C., Rev. Med. Chirurg. **1**, 1987, p.145
4. BUDEANU,C.H., RUSU,G., COJOCARU,Z. și NISTOR,C., Rev. Chim. (București), nr. 11,1987,p.985
5. BUDEANU,C.H., RUSU,G., COJOCARU,Z. și RUSAN,M., Rev. Chim. (București), nr. 12, 1978, p.1148
6. BAMBAS,A.J., J.Am.Chem.Soc., **67**, 1945, p.668
7. MAVRODIN,A.,ZOTTA,V., STOENESCU,M. și OȚELEANU,D., Pharm. Zentralh., **9**, 1956, p.853
8. MAVRODIN,A., OȚELEANU,D., MORAIT,A. și ZOTTA,V., Farmacia, **13**, nr.7, 1965, p.397
9. BÂRCĂ,D.-GĂLĂȚEANU, CHIRIȚĂ,C., DEMETRESCU,C. și MAVRODIN,A., Studii și cercetări de chimie, **14**, nr.1, 1965, p.85
10. STEPHEN,M.W. și WILSON,E.J., J.Am.Chem.Soc., 1928, p.1420

Intrat în redacție : 12 II 1993

Recenzie

***JHARESSCHAU DER DEUTSCHEN INDUSTRIE. DIE CHEMISCHE INDUSTRIE UND IHRE HELFER VERBUNDEN MIT CHEMIE-KATALOG FÜR INDUSTRIE UND FACH-HANDEL 1994-1995 (**Anuarul industriei germane. Industria chimică și auxiliarii ei împreună cu catalogul de chimie pentru industrie și comerț**), Industrieschau-Verlagsgesellschaft MBH, Darmstadt, Germania.

Anuarul industriei chimice germane debutează cu un cuvânt introductiv în care se arată importanța acestei lucrări prin informațiile referitoare la sectorul industriei chimice atât pentru producători, cât și pentru furnizori și clienți. Ca și în anii precedenți anuarul este împărțit în următoarele capitole:

G-Anunțuri și oferte ale unor producători și furnizori din industria chimică și sectoare conexe;

H-Oglinda conjuncturală în care se prezintă un raport despre situația economică din industria chimică germană, întocmit de Societatea pentru Cercetatrea Consumului Pieții și Vânzărilor din Nürnberg, intitulat "Destinderea conjuncturală și pentru chimie". Situația se referă la nivelul lunii iulie 1994;

I.-Expuneri tehnice și noutăți, dezvoltare, procedee tehnice, specialități. În prezentul anuar sunt evidențiate aparatele și tehnologiile pentru protecția personalului care vine în contact cu substanțele toxice.

K-Livrăm industriei chimice. Sunt cuprinse, în ordine alfabetică, produsele chimice care sunt oferite de producători și furnizori.

L-Lista anunțurilor industriei chimice și furnizorilor cu prezentarea firmelor ordonate alfabetic după numele localităților.

M_1-Ghidul cumpărătorilor pentru industrie, comerț și profesiuni. Tot aici se prezintă lista alfabetică a produselor din industria chimică germană cu trimiteri la furnizori.

M_2-Furnizorii tradiționali din industria chimică din RFG. Furnizorii sunt împărțiți pe grupe de specialități ordonate alfabetic cu indicarea furnizorilor și anume: A-Chimicale organice și anorganice și chimicale de bază; B-Industria farmaceutică; C-Industria cosmetică de întreținere a corpului, săpunului și detergenților; D-Coloranți, produse de vopsire, lacuri, adezivi, chimicale de birou; E-Industria chimico-tehnică.

N-Informații despre firmele din industria chimică din RFG. În această secțiune a anuarului se prezintă o listă a firmelor, ordonată alfabetic,o listă a firmelor, tot în ordine alfabetică dar pe landuri, regiuni și localități, și ultima listă, care cuprinde un portret al firmei în ordinea alfabetică a localităților. La fiecare firmă se dau date care pot interesa partenerii de afaceri ca: adresă, număr de telefon, fax, reprezentanțe, sucursale, capital, număr de angajați, produse oferite etc.

Anuarul industriei chimice din RFG reprezintă un ghid prețios, rapid de consultat pentru cei interesați în procurarea de produse chimice de la cel mai apropiat furnizor sau vânzător. Este de dorit ca un astfel de ghid al industriei chimice să se întocmească și în țara noastră pentru a face posibilă cunoașterea de către clienți a furnizorilor și vânzătorilor de produse chimice, mai ales că, în ultimul timp, au apărut, pe lângă societățile tradiționale din industria chimică, foarte multe SRL-uri care se ocupă de fabricarea sau comerțul cu produse chimice. Acest lucru ar trebui să stea în atenția Ministerului Industriilor fiind valabil și pentru alte sectoare industriale.

C. -A. COCIAȘU

FRUMUZACHE BARCA
NICOLAE BRINDAŞ
NICOLAE MOLDOVAN
GABRIELA PARASCHIVESCU
ALEXANDRU MARINESCU
ARGHIR POPA

Posibilităţi de eliminare a etenei din amestecuri de gaze poluante prin absorbţie în sorbenţi selectivi

C.Z.: 504 : 547. 313. 2

The paper presents the possibilities of ethylene extraction from residual gases resulted from chlorination processing an adequate and easy accessible solvent, 1,2 DCE (1,2 dichloroethane). The data obtained showed that the extraction of ethylene is possible at a rate of 99%, according with the working conditions estabilished in the pilot plant.

Una din problemele principale ale epocii actuale, epoca cu largă dezvoltare a activităţii de producţie industrială, o constituie reducerea la minim posibil a impurificării mediului. Soluţionarea acestor probleme se realizează prin cercetări de perfecţionare continuă a tehnologiilor unor materii prime energo-intensive, deficitare şi costisitoare, cercetări ale căror rezultate sunt prezentate în această lucrare.

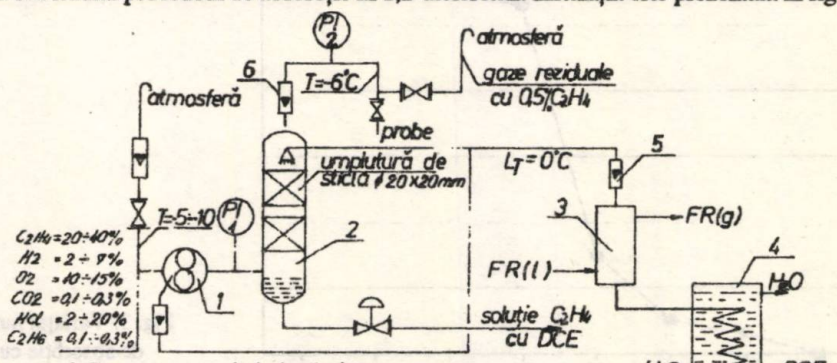
Lucrarea prezintă deci posibilităţile de absorbţie a etenei din gaze reziduale, rezultate din procesele de clorurare, gaze care, în multe cazuri, se ard la faclă poluând mediul înconjurător cu derivaţi clorurati, oxid de carbon, fosgen etc.

În gaze, existând cantităţi importante de oxigen, utilizarea altor metode de separare (de exemplu, comprimare, răcire) devine incomodă şi crează posibilităţi de explozie.

Scopul lucrării este de a stabili un absorbant adecvat şi uşor accesibil în instalaţiile de clorurare a etenei, condiţiile optime de utilizare ale acestuia şi eventuale posibilităţi de recuperare.

Partea experimentală

Pentru efectuarea cercetărilor, s-a construit o instalaţie pilot de absorbţie a etenei din gazele reziduale cu ajutorul căreia s-a studiat procedeul de absorbţie în 1,2-dicloretan. Instalaţia este prezentată în figura 1.



1. Compresor cu inel de lichid
2. Coloană de absorbţie cu înălţimea variabilă a umpluturii
3 Răcitor cu freon
4 Răcitor cu apă
5 Rotametru pentru DCE uscat
6 Rotametru pentru gaze reziduale

Fig. 1. Schema instalaţiei de absorbţie a etenei din gazele reziduale

Prof. dr. ing. FRUMUZACHE BARCA, Universitatea Politehnica Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială, chim. NICOLAE BRINDAŞ, ing. NICOLAE MOLDOVAN, ing. GABRIELA PARASCHIVESCU, ing. ALEXANDRU MARINESCU şi sing. ARGHIR POPA, Oltchim S.A. Rm. Vîlcea

Tabelul 1

COMPOZIȚIA GAZELOR DE ALIMENTARE (PROCENTE MASĂ)

C_2H_4, %	H_2, %	O_2, %	HCl, %	C_2H_6, %	CO_2, %
20-40	2-7	10-15	2-20	0,1-0,3	0,1-0,3

Tabelul 2

CONDIȚII DE LUCRU

Nr. crt.	Specificația	Unitatea	Valoarea
1	Temperatura de introducere a absorbantului	°C	variabilă, 15-40°C
2	Raport masic absorbant/etenă	-	25, 50, 100, 150
3	Debit de gaz	m^3/h	variabil, 0,3-10
4	Umplutura	-	inele de sticlă de diverse dimensiuni

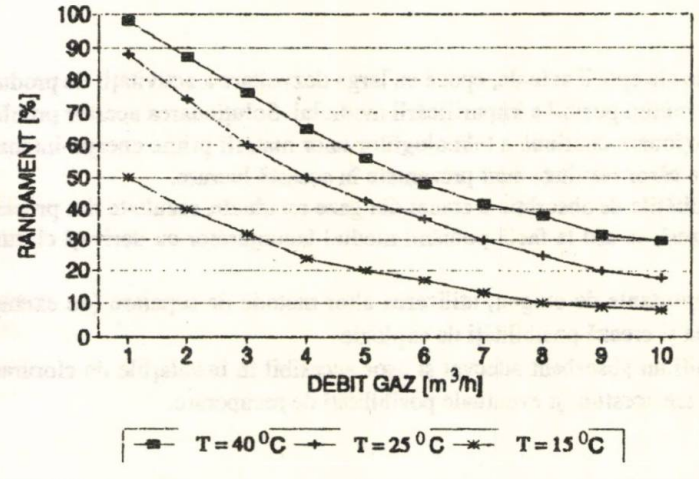


Fig. 2. Variația randamentului de absorbție cu debitul de gaz

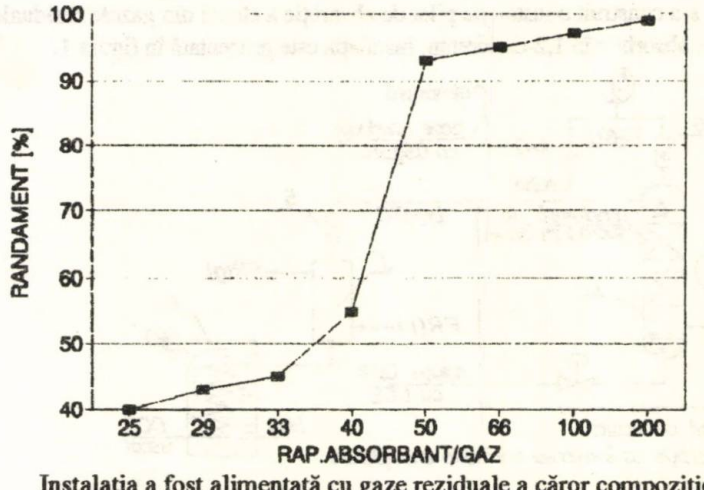


Fig. 3. Variația randamentului de absorbție cu raportul gaz/absorbant

Instalația a fost alimentată cu gaze reziduale a căror compoziție este prezentată în tabelul 1.

În tabelul 2 sunt prezentate condițiile concrete de lucru pe instalație. S-a utilizat un debit de gaz variabil între 0,300-10 m^3/h la presiunea de 1 bar. Coloana a fost stropită cu un debit de dicloretan care a variat între 0,3-10 m^3/h.

S-a determinat cromatografic concentrația etenei în gazele inițiale și finale. Pe baza acestor determinări, s-au calculat randamentele de absorbție.

S-a urmărit variația randamentului în funcție de debitul de gaz și de temperatura lichidului, rezultatele fiind prezentate în figura 2.

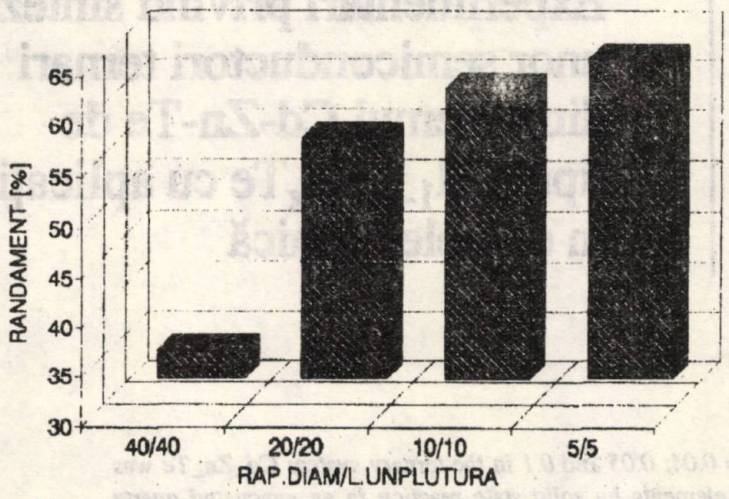


Fig. 4. Variația randamentului absorbție (diverse tipuri de umpluturi)

Variația randamentului de absorbție în funcție de raportul absorbant/gaz, la 40°C este prezentat în figura 3, iar în funcție de geometria umplerii, este prezentat în figura 4.

La un raport absorbant/gaz de 20 (după absorbția HCl) se micșorează capacitatea poluantă cu clor în raport de 1/100.

Rapoartele de 100 și 150 nu aduc îmbunătățiri dar raportul 25 reduce considerabil randamentul; raportul de 50, deși destul de mare, nu crează probleme deosebite, deoarece absorbantul există în instalațiile de clorurare și se recirculă. Soluția formată din 1,2-dicloretan și etenă se reintroduce în procesul de clorurare a etenei, cu efect recuperativ și de îmbunătățire a randamentului instalației. Cercetările privind influența geometriei scruberului, indică posibilitatea efectuării unor calcule de similitudine considerând o umplutură convenabilă cu diametrul 20/20.

Concluzii

Rezultatele cercetărilor experimentale efectuate, evidențiază posibilitatea separării și recuperării etenei din amestecuri poluante, prin folosirea extracției selective la presiune normală, ce exclude pericolul de explozie, depoluează amestecul și recuperează componenții utili.

Se recomandă introducerea de instalații de absorbție la presiune atmosferică a componenților utili și poluanți cu sau fără recuperarea acestora în toate instalațiile din care rezultă gaze cu clor sau compuși clorurați înainte de deversarea lor în atmosferă sau arderea la faclă. Pentru astfel de reziduuri gazoase sunt necesare epurări prealabile pe bază de cercetări specifice.

Bibliografie

1. BRATU, E.A., Operații unitatare în industria chimică, III, p. 31, Ed. Tehnică, București, 1985
2. ESAYAN, M., Manualul inginerului chimist, IV, Ed. Tehnică, București, 1954
3. MORRIS, G.A. și JACKSON, I., Absorbtion Towers Butterworths, Londra, 1953

Intrat în redacție: 18 I 1993

MIRELA GHEORGHIŞOR
MARIA TILICĂ
ELENA CHIRTOP
CORNEL STOICA

Experimentări privind sinteza unor semiconductori ternari din sistemul Cd-Zn-Te de tipul $Cd_{1-x}Zn_xTe$ cu aplicaţii în optoelectronică

C.Z.: 541. 123. 3

$Cd_{1-x}Zn_xTe$ for x = 0.04; 0.05 and 0.1 in the ternary system Cd_Zn_Te was prepared from the elements by solid state reaction in an evacuated quartz ampoule, at 1100°C, for 72 hours. The synthesis of ternary system shows similar to CdTe.

Deviation from the stoichiometric is relatively small (0.05%) and at a first approximation this system can be assumed to be a pseudobinary one in the investigated composition range.

Tehnologiile bazate pe detecţia radiaţiilor infraroşii ocupă un loc deosebit de important în tehnica modernă. Aceste tehnologii sunt folosite cu mare eficienţă într-o serie de domenii ca: termodetecţie şi termoviziune, pentru observarea şi realizarea imaginii obiectelor la distanţă, la temperatură ambiantă prin radiaţiile infraroşii emise sau reflectate.

Ca aplicaţii se pot enumera: explorarea resurselor terestre prin sateliţi, vederea pe timp de noapte sau ceaţă cu camere de termoviziune, pentru navigaţie, aviaţie, aplicaţii militare.

O grupă importantă de materiale detectoare pentru senzori de IR o constituie materialele semiconductoare ternare de tipul $Cd_{1-x}Zn_x$ [1].

Interesul ştiinţific şi aplicativ pentru materialele ternare de tipul $Cd_{1-x}Zn_xTe$ se datorează faptului că au valori diferite ale zonei interzise (de la 0 la câţiva eV) ceea ce permite ca în limite foarte largi proprietăţile lor fotoelectrice, optice şi electrice să varieze. Proprietăţile optice şi electrice sunt puternic dependente de compoziţia materialului (valoarea lui x), dar şi de perfecţiunea structurii monocristaline. Astfel, domeniul spectral al fotoconductibilităţii, al radiaţiei de luminescenţă şi al radiaţiei laser poate varia de la domeniul infraroşu la cel ultaviolet.

Interesul deosebit acordat soluţiilor solide $Cd_{1-x}Zn_xTe$ se datorează, în principal, utilizării lor ca detectori în IR şi substrat pentru creşterea epitaxială a $Cd_{1-x}Hg_xTe$.

Pseudosistemul binar Cd-Te şi Zn-Te formează o serie completă de soluţii solide $Cd_{1-x}Zn_xTe$ cu structură cubică a blendei de zinc şi cu o bandă interzisă între 1,5 - 2,3 eV la temperatura camerei [2]. În condiţii deosebite soluţiile solide $Cd_{1-x}Zn_xTe$ din sistemul ternar Cd-Zn-Te pot prezenta şi structură hexagonală de tip wurtzit. Cele două structuri sunt foarte apropiate între ele, distanţele interatomice ale celor două forme fiind foarte apropiate. Parametrul reţelei a_o al $Cd_{1-x}Zn_xTe$ variază în funcţie de x de la valoarea de 6,470 Å pentru $x = 0$ la 6,401 Å pentru x = 0,1 şi 6,319 Å pentru $x = 0,35$ [3].

Caracteristic sistemului ternar Cd-Zn-Te este faptul că diferenţele mari de electronegativitate dintre atomii de metal şi cei de halogen produc interacţiuni mult mai puternice şi mai apropiate de legăturile ionice între atomii diferiţi, aceasta fiind marcată prin creşterea temperaturii suprafeţei lichidului în sistemul Cd-Zn-Te, în apropiere de compoziţia sistemului pseudobinar CdTe-ZnTe.

Sistemele ternare sunt utilizate în mod curent pentru a modifica diferite proprietăţi cum sunt: bandă interzisă şi constanta de reţea ale sistemelor binare, când se obţin materiale cu proprietăţi distincte.

Ing. MIRELA GHEORGHIŞOR, ing. MARIA TILICĂ, ing. ELENA CHIRTOP şi ing. CORNEL STOICA, S.C. MATPUR S.A., Bucureşti

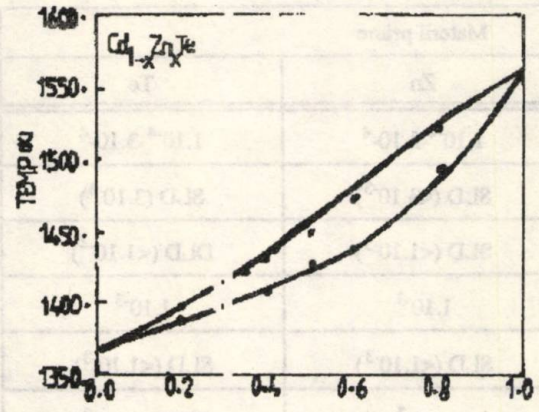


Fig. 1. Sistemul pseudobinar CdTe-ZnTe

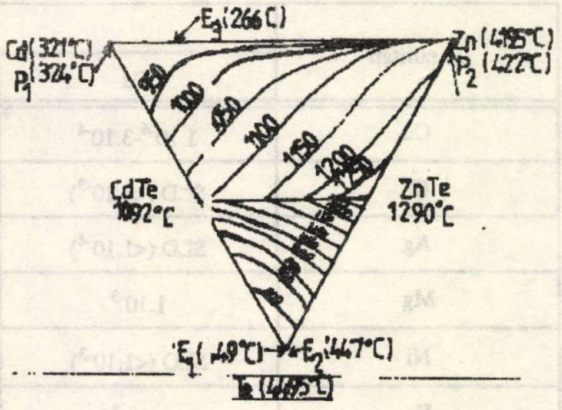


Fig. 2. Sistemul ternar Cd-Zn-Te

Sinteza soluţiilor solide $Cd_{1-x}Zn_xTe$ se poate face în două moduri:

a) pornind de la compuşi binari CdTe şi ZnTe sintetizaţi, relaţiile de echilibru termic fiind cele ale pseudobinarului CdTe-ZnTe (fig. 1);

b) pornind de la elemente Cd, Zn, Te când se respectă echilibrele termice fazale corespunzătoare sistemului Cd-Zn-Te (fig. 2).

Scopul acestei lucrări a fost:

a) sinteza $Cd_{1-x}Zn_xTe$ direct din elemente pentru obţinerea unor soluţii solide cu anumite valori ale lui x;

b) verificarea compoziţiei chimice reale faţă de cea teoretică prin analiză chimică elementară şi prin difracţie de raze X.

Partea experimentală

Materiile prime utilizate pentru sinteza $Cd_{1-x}Zn_xTe$ au fost metalele:cadmiu (Cd), zinc (Zn) şi telur (Te) cu un conţinut în substanţa de bază nu mai mic de 99,999% procente gravimetrice.

Pentru obţinerea purităţii corespunzătoare la MATPUR SA materiile prime se purifică astfel:

- cadmiu-prin utilizarea unor metode combinate: dublă electroliză şi topire zonară cu un număr mare de treceri;
- telur - printr-un procedeu combinat: purificarea chimică urmată de aplicarea topirii zonare în hidrogen sau gaz inert;
- zinc - se obţine prin distilare şi topire zonară cu un număr mare de treceri.

Sinteza are loc în fiole de cuarţ cu diametrul de 11 mm vidate la 10^{-5} torri şi grafitizate.

Metalele iniţiale Cd, Zn şi Te sunt supuse decapării în soluţie HCl : EtOH = 1:10 în vederea înlăturării impurităţilor. Elementele au fost cântărite în proporţii stoichiometrice corespunzătoare valorilor lui "x" (0,04;, 0,05 şi 0,1) la cantităţi totale de 10, 20 şi 25 g. Pentru omogenizarea topiturilor se foloseşte agitarea prin vibraţie. Temperatura la care s-a realizat sinteza a fost de 1100°C, timp de 72 h. Pentru purificarea metalelor s-au utilizat electrolizoare proiectate şi executate la MATPUR SA şi generatoare tip ZEZ N.P.-PRAHA modificate. Sinteza a fost realizată într-un cuptor vertical prevăzut cu buclă de control al temperaturii. Fiolele din cuarţ încărcarte cu cantităţi stoichiometrice au fost vidate la 10^{-5} torri pe un agregat de vid model VTP-88/a.

Pentru a pune în evidenţă formarea soluţiilor solide $Cd_{1-x}Zn_xTe$ s-a folosit analiza difractometrică cu raze X. În acest scop s-a utilizat un difractometru DRON-3.

Mod de lucru şi rezultate

Avantajul metodei de sinteză direct din elemente constă în absenţa componentelor auxiliare, care pot influenţa compoziţia şi puritatea materialelor iniţiale şi proprietăţile produşilor de reacţie. Acest lucru este evidenţiat de analiza conţinutului de impurităţi făcută prin metoda semicantitativă a ultimelor linii, rezultatele fiind prezentate în tabelele 1 şi 2.

Tabelul 1

CONȚINUTUL DE IMPURITĂȚI DIN MATERIILE PRIME: Cd, Zn, Te

Impurități	Materii prime		
	Cd	Zn	Te
Cu	1.10^{-4}-3.10^{-4}	1.10^{-4}-3.10^{-4}	1.10^{-4}-3.10^{-4}
Cr	SLD (<3.10^{-3})	SLD (<3.10^{-3})	SLD (3.10^{-4})
Ag	SLD (<1.10^{-4})	SLD (<1.10^{-3})	DLD (<1.10^{-4})
Mg	1.10^{-3}	1.10^{-3}	1.10^{-3}
Ni	SLD (<1.10^{-3})	SLD (<1.10^{-3})	SLD (<1.10^{-3})
Fe	1.10^{-3}	1.10^{-3}	SLD (<1.10^{-3})
Pb	SLD (<1.10^{-3})	SLD	SLD
Au	SLD (<1.10^{-3})	SLD	SLD

SLD = sub limita de detecție

Tabelul 2

CONȚINUTUL DE IMPURITĂȚI DIN $Cd_{1-x}Zn_xTe$ PENTRU $x = 0,04$; 0,05 și 0,1

Conținut de impurități	Soluția solidă		
	$Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$	$Cd_{0,95}Zn_{0,05}Te$	$Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$
Au	SLD	SLD	SLD
Mg	1.10^{-3}	1.10^{-3}	1.10^{-3}
Pb	1.10^{-3}	1.10^{-3}	1.10^{-3}
Fe	1.10^{-3}	1.10^{-3}	1.10^{-3}
Cr	SLD	SLD	SLD
Ni	SLD	SLD	SLD
Cu	2.10^{-4}	1.10^{-4}	1.10^{-4}-3.10^{-4}
Ag	1.10^{-4}	1.10^{-4}	1.10^{-4}

SLD = sub limita de detecție

Este de remarcat că pentru realizarea unei omogenizări cât mai bune se utilizează vibrațiile.

Determinarea compoziției stoichiometrice a materialelor $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Se cântărește o cantitate de probă (0,5 g). Se tratează cu 10 ml HCl concentrat și câteva picături de HNO_3. Se încălzește pe baia electrică până la dizolvarea probei și limpezirea soluției. Se aduce la balon cotat de 200 ml.

Determinarea cadmiului

Se ia în lucru o parte cotă (50 ml), se aduce la *p*H aproape de valoarea 9 și apoi se reglează *p*H-ul între 9 și 10 cu soluție tampon acid boric/hidroxid de sodiu (50 ml acid boric soluție 0,1 M și 32,2 ml hidroxid de sodiu 0,1 N). Precipită telurul ca hidroxid, iar cadmiul rămâne în soluție ca sare amoniacală

$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$. Se filtrează pe hârtie de filtru densă şi se spală foarte bine cu apă amoniacală (1-2 ml NH_4OH la 1 litru de apă). Filtratul se încălzeşte şi se titrează fierbinte cu Na_2EDTA (sarea de sodiu a acidului etilendiaminotetraacetic) soluţie 0,01 n, în prezenţă de PAN [1-(2-piridil-azo)-2 naftol] soluţie 0,1% în alcool. Conţinutul de cadmiu se calculează cu formula:

$$Cd\ \% = \frac{m}{g} f p_a 100$$

în care: m este cantitatea de Na_2EDTA, folosită la titrare, ml;

g - cantitatea de probă, g;

f - factor de echivalenţă; 1 ml Na_2EDTA sol. 0,01 N titrat 0,001124 g Cd;

p_a - partea cotă.

Cadmiul se mai poate determina gravimetric, tot în filtratul de la separarea telurului. Se precipită cu NaOH;

$$CdCl_2 + 2\,NaOH = Cd(OH)_2 + HCl$$

$$Cd(OH)_2 \xrightarrow{t^0} CdO + 2H_2O$$

se filtrează şi se calcinează la 550°C când trece în CdO. Metoda este utilă pentru cantităţi mai mari de Cd.

Determinarea zincului

Pentru determinarea zincului se poate utiliza metoda precipitării cu oxină pentru o cantitate mai mare de zinc; pentru o cantitate mai mică de zinc se pot folosi alte metode ca de exemplu spectrografie de emisie cu plasmă cuplată inductiv, absorbţia atomică sau polarografia. La determinarea cu oxină se ia o cotă parte din balonul cotat (25 ml) se adaugă apă circa 50 ml şi 5 ml HCl concentrat. Se încălzeşte pe baia electrică, se mai reia de două ori cu HCl şi în final cu apă, fără a ajunge la sec, pentru îndepărtarea HNO_3. Se reglează *p*H la valoarea 5-6 cu soluţie tampon. Soluţia tampon se prepară din acetat de amoniu soluţie 1 M şi acid acetic 1M, în părţi egale. Se încălzeşte la fierbere şi se adaugă 10-15 ml oxină, soluţie 1% în alcool. Se fierbe încă 2-3 min;

$$ZnCl_2 + 2C_9H_6NOH = Zn(C_9H_6NO)_2 + 2\,HCl$$

Se adaugă 1-2 ml oxină pentru a verifica precipitarea totală a zincului. Precipitatul galben obţinut este filtrat pe un creuzet filtrant G 4. Se usucă în etuvă la 160°C. Se cântăreşte la balanţa analitică şi se calculează zincul cu formula:

$$Zn\ \% = \frac{m}{g} f p_a 100$$

în care: m este masa de oxinat de zinc, g;

g - cantitatea de probă luată în lucru, g;

f - factor de transformare a oxinatului de zinc în zinc egal cu 0,1851;

p_a - partea cotă.

Determinarea telurului

Pentru determinarea telurului se ia o parte cotă din acelaşi balon cotat. Se evaporă pe baia electrică, adăugându-se de 2-3 ori HCl, iar în final apă pentru îndepărtarea HNO_3. Soluţia se încălzeşte aproape de fierbere. Se reduce telurul la telur metalic cu clorhidrat de hidrazină soluţie 1:1 în mediu de HCl. Se fierbe circa 30 min pentru aglomerarea precipitatului. Telurul metalic se filtrează pe creuzet filtrant G 3. Se spală cu HCl soluţie 1:1, cald, apoi cu apă. Se usucă o oră la 110°C. Se cântăreşte şi se calculează telurul cu formula:

$$Te\% \ \frac{m}{g} p_a\ 100$$

în care: m este masa talerului, g;

g - masa probei luată în lucru, g;

p_a - partea cotă.

Prin analiza chimică elementară se evidenţiază abaterea compoziţiei reale faţă de cea teoretică conform tabelelor 3,4 şi 5.

Se constată că policristalele sintetizate $Cd_{1-x}Zn_xTe$ cu x =0,1; 0,05; 0,04 în majoritatea cazurilor au o stoichiometrie foarte bună, situându-se în eroarea metodei de analiză de 2%.

Omogenitatea policristalelor pe lungimea lingoului prezintă variaţii de ordinul $\Delta x = 0,1$ aşa cum relevă rezultatele ilustrate în tabelul 6 pentru $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x = 0,1$).

Tabelul 3

ABATEREA COMPOZIȚIEI REALE FAȚĂ DE CEA TEORETICĂ

Soluția solidă	% gravimetrice teoretice			% gravimetrice experimentale		
	Cd	Zn	Te	Cd	Zn	Te
$Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$	45,15	1,10	53,75	46,90	1,30	51,8
$Cd_{0,95}Zn_{0,05}Te$	44,77	1,37	53,86	43,10	1,20	52,4
$Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$	42,84	2,76	54,40	42,10	1,90	56,8

Tabelul 4

ABATEREA COMPOZIȚIEI REALE FAȚĂ DE CEA TEORETICĂ PENTRU $Cd_{1-x}Zn_xTe$(CZT) cu x=0

Proba	Cd% (abatere)	Zn% (abatere)	Te% (abatere)
CZT1	0,91	1,3	0,47
CZT2	0,89	0,86	1,77
CZT3	0,11	1,62	2,23
CZT4	0,19	1,12	1,03
CZT5	0,89	0,2	1,17

Tabelul 5

ABATEREA COMPOZIȚIEI REALE FAȚĂ DE CEA TEORETICĂ $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (CZT6-CZT) cu x=0,04 și $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (CZT9-CZT10 cu x=0,05)

Proba	Cd% (abatere)	Zn% (abatere)	Te% (abatere)
CZT6	2,05	0,1	1,95
CZT7	1,75	0,2	1,95
CZT8	1,95	0,2	1,75
CZT9	2,472	0,06	1,16
CZT10	1,97	1,3	2,16

Tabelul 6

STOICHIOMETRIA CRISTALULUI PE LUNGIMEA LINGOULUI ÎN CAZUL $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (x = 0,1)

Porțiunea lingoului	% gravimetrice teoretice			% gravimetrice experimentale		
	Cd	Zn	Te	Cd	Zn	Te
sus	44,772	1,368	53,860	42,3	1,3	52,7
mijloc	44,772	1,368	53,860	43,1	1,2	52,4
vârf	44,772	1,368	53,860	42,8	1,3	51,7

Tabelul 7

FRACȚIA MOLARĂ CALCULATĂ DIN DATELE DE ANALIZĂ CHIMICĂ PENTRU $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Proba	g% Zn	x, mol/mol	abatere, %
CZT1	1,4	0,08	0,02
CZT2	1,9	0,09	0,01
CZT3	4,4	0,165	0,045
CZT4	3,9	0,144	0,044
CZT5	2,5	0,087	0,013
CZT6	1,0	0,037	0,0022
CZT7	1,3	0,049	.0,009
CZT8	0,9	0,039	0,001
CZT9	1,3	0,048	0,002
CZT10	1,3	0,049	0,001

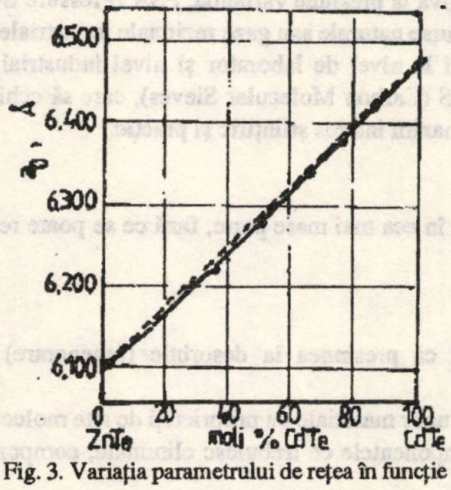


Fig. 3. Variația parametrului de rețea în funcție de compoziția zincului

Din datele tabelelor 4 și 5 s-a calculat valoarea medie a lui "x" prezentate în tabelul 7.

Omogenitatea policristalului pe lungime prezintă variații de ordinul $\Delta x = \pm 0{,}05$.

$Cd_{1-x}Zn_xTe$ obținut din amestecuri stoichiometrice, corespunzând lui x = 0,04; 0,05 și 0,1, prezintă fețe strălucitoare, ceea ce denotă o calitate cristalină ridicată evidențiată la microscopul metalografic cu un colimator de 10 mm. De asemenea nu sunt prezente defecte microscopice, incluziuni, crăpături sau găuri.

Prin analiza de difracție de raze X s-a pus în evidență formarea soluțiilor solide în serie completă a căror parametri de rețea variază linear cu compoziția zincului în concordanță cu legea Vegard (fig. 3).

Concluzii

Sinteza semiconductorilor ternari $Cd_{1-x}Zn_xTe$ din sistemul Cd-Zn-Te s-a realizat pentru valori ale lui x de 0,04; 0,05 și 0,1 la o temperatură de 1100°C.

Se remarcă omogenitatea policristalelor obținute pe lungime ca urmare a variației de ordinul $\Delta x = \pm 0{,}05$.

Condițiile de sinteză a $Cd_{1-x}Zn_xTe$ pentru x = 0,04, 0,05 și 0,1 sunt similare cu cele ale CdTe.

S-a elaborat o metodă de analiză chimică elementară a semiconductorilor ternari $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Prelucrarea rezultatelor obținute subliniază atât o bună precizie (abateri standard mici), cât și o bună exactitate a metodei de sinteză adoptată.

Substituția Cd cu Zn în structura Cd-Te determină modificări ale proprietăților electrice.

Un studiu aprofundat asupra variației proprietăților optice și electrice în funcție de compoziție în sistemul Cd-Zn-Te poate duce, în final, la obținerea unor materiale cu caracteristici prestabilite.

Bibliografie

1. SHOR, A. și CHAI, A.B., E.T.J. Vacuum Sci.: Techn. A., **3**, 1985, p. 105
2. WAGNER, B. K., VAKEJ, J.D. și SUMMERS, C.J., J. Cryst. Growth, **86**, 1988, p. 10
3. VACLEVSKI, B.L. și SKUMS, V.F., Neorganiceskie materiali , **26**, nr. 4, 1990, p. 235

Intrat în redacție: 1 III 1994

VASILE STANCIU
ELENA DAVID
DOINA ŞTEFĂNESCU

Separarea bioxidului de carbon din amestecul de gaze N_2-CH_4-CO_2 prin adsorbţie selectivă pe cărbuni - site moleculare

C.Z.: 541. 183 : 66. 074

This paper presents the results of the study concerning the carbon molecular sieves (CMS) preparation which comprises the treating of carbonaceous substrate with a hydrocarbon splitting off carbon.
Selective carbon dioxide adsorption from N_2-CH_4-CO_2 mixture on CMS prepared in a device especially designed for this purpose based on a pressure swing adsorption (PSA) is also reported.

Aplicaţiile recente ale procesului de adsorbţie selectivă la presiune variabilă, PSA (Pressure Swing Adsorption) se referă la separarea CO_2 şi CH_4 din diverse surse naturale sau gaze reziduale industriale [1].

În acest sens, producerea unor adsorbanţi selectivi la nivel de laborator şi nivel industrial, din categoria cărbunilor cu proprietăţi de sită moleculară, CMS (Carbon Molecular Sieves), care să echipeze adsorberele din sistemele PSA, reprezintă un domeniu de maxim interes ştiinţific şi practic.

Un proces PSA complet, cuprinde patru faze:

- adsorbţia la presiune;
- destinderea, când componenţii adsorbiţi se desorb în cea mai mare parte, fază ce se poate realiza în echicurent sau contracurent;
- purjarea urmelor de componenţi adsorbiţi;
- recomprimarea la presiunea de adsorbţie.

Denumirea de proces PSA provine de la faptul că presiunea la desorbţie (regenerare) este substanţial diferită de presiunea la adsorbţie [2].

În procesul PSA, ca adsorbanţi, se preferă utilizarea unor materiale cu proprietăţi de site moleculare cu o structură de pori bine definită capabile să reţină componentele ce trebuiesc eliminate, componenta utilă trecând prin stratul de adsorbant.

Cărbunii - site moleculare au diametrul mediu al porilor < 20 Å şi permit separarea gazelor cu molecule mici ale căror dimensiuni sunt foarte apropiate, pe baza diferenţelor între capacităţi sau viteze de adsorbţie.

Prepararea cărbunilor - site moleculare are la bază unul din următoarele procedee:

a. Tratamentul termic controlat al materialelor cărbunoase în atmosferă de gaz inert;

b. Impregnarea materialelor cărbunoase cu un polimer organic, ce are greutatea moleculară > 400, urmată de un tratament termic controlat al polimerului şi carbonizarea acestuia.

Ca urmare a acestui proces, structura macroporoasă a materialului cărbunos prelucrat este blocată, polimerul limitând accesul prin macropori, fără a diminua capacitatea de reţinere a microporilor sau difuzia prin micropori, caracteristice materialului.

c. Cracarea unei substanţe organice, în urma căreia carbonul fin divizat, rezultat, este depozitat în porii materialului cărbunos.

Prin modificarea tratamentului cu hidrocarburi, care crachează, diametrul porilor poate fi reglat la dimensiunile dorite.

Ca hidrocarburi, care se supun cracării, se utilizează: benzenul, toluenul, etanul, hexanul, ciclohexanul, etilena, metanolul, etanolul etc.

Fiz. chim. VASILE STANCIU, chim. ELENA DAVID, fiz. DOINA ŞTEFĂNESCU, Institutul de Criogenie şi Separări Izotopice - Rm. Vîlcea

În această lucrare se prezintă datele obținute privind capacitatea de adsorbție dinamică a dioxidului de carbon pentru mai multe sorturi de cărbuni - site moleculare, preparați prin procedeu propriu.

Partea experimentală

Sorturile de cărbuni - site moleculare au fost preparate conform schemei de flux prezentată în figura 1.

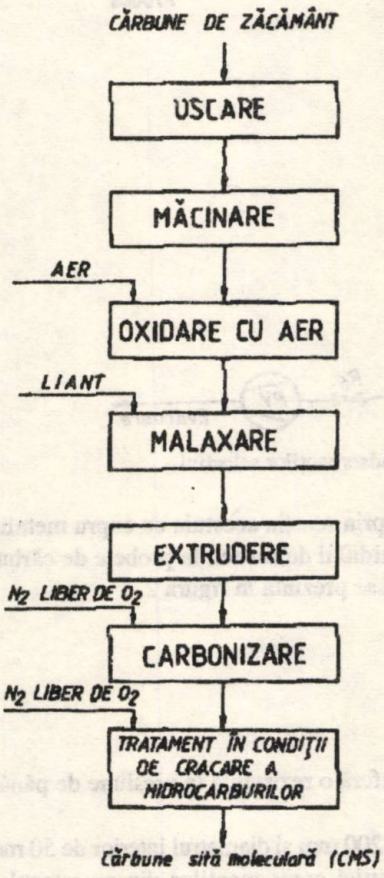


Fig. 1. Procedeu pentru obținerea cărbunilor - site moleculare

Ca materie primă pentru prepararea sorturilor de CMS s-au folosit cărbunii de zăcământ: lignitul și huila.

Uscarea are drept scop îndepărtarea conținutului de apă din cărbune prin încălzirea acestuia la temperatura de 120-130°C.

Cărbunele uscat este măcinat fin, astfel încât diametrul granulelor să fie mai mic de 0,16 mm.

Pentru îndepărtarea unor elemente, care intră în compoziția cărbunilor de zăcământ: H_2; O_2; S și N_2, pulberea de cărbune este supusă oxidării în pat fluidizat la o temperatură inferioară temperaturii de aprindere a cărbunelui, iar îndepărtarea elementelor menționate se realizează sub formă de CO_2, CO, NO_2, SO_2 și H_2S.

În urma oxidării cu aer se obține un material cărbunos uniform, care se amestecă cu liantul până la obținerea unei paste omogene și este extrudată sub forma unor granule cu lungimea de 6-8 mm și diametrul de 4-5 mm.

Materialul cărbunos extrudat se introduce într-un cuptor și se încălzește treptat cu 1-3°C/min, până la temperatura de 750°C.

În această etapă de calcinare atmosfera trebuie să fie total lipsită de oxigen.

La atingerea temperaturii de 750°C se introduce azot purificat de oxigen peste materialul cărbunos din cuptor, cu o viteză la secțiunea liberă de 0,025 ÷ 0,045 m/s, continuându-se încălzirea până la 800°C.

Această etapă are ca scop îndepărtarea totală a vaporilor de apă și majorității substanțelor volatile din cărbune.

La temperatura de 800°C cărbunele este supus tratamentului de modificare a structurii interne în condiții de descompunere a hidrocarburilor.

În acest scop, alături de azot, care asigură atmosfera inertă din cuptor, se dozează hidrocarbura care se descompune.

În tabelul 1 sunt prezentate condițiile legate de etapele calcinării și respectiv descompunerii hidrocarburii pentru cinci sorturi de cărbuni-site moleculare.

Tabelul 1

DATE PENTRU OBȚINEREA CĂRBUNILOR - SITE MOLECULARE

Tipul adsorbantului	Materia primă utilizată	Temperatura de calcinare, °C	Cantitatea de hidrocarbură dozată, gr/gr CMS	Timpul de depunere, min
CMS - I	lignit	750-800	0,41	30
CMS - II	lignit	750-800	0,28	60
CMS - III	huilă	750-800	0,41	30
CSM - IV	huilă	750-800	0,36	60
CSM - V	huilă	750-800	0,16	20

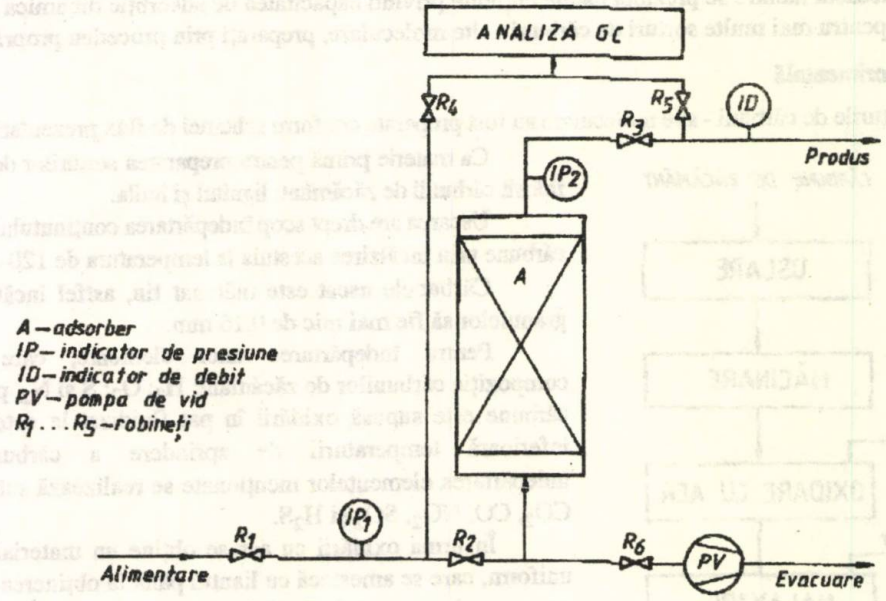


Fig. 2. Schema sistemului experimental de testare a adsorbanților selectivi

Purificarea azotului de oxigen se realizează pe cale chimică prin reacția acestuia cu cupru metalic.

Pentru determinarea capacității de adsorbție dinamică a bioxidului de carbon la probele de cărbune - sită moleculară s-a utilizat instalația experimentală a cărei schemă se prezintă în figura 2.

Componentele principale ale instalației sunt:

- adsorberul A, încărcat cu proba de adsorbant;
- indicatorul de debit ID;
- indicatoarele de presiune IP_1, IP_2;
- pompa de vid preliminar.

Instalația este executată în întregime din metal, fapt ce îi conferă o rezistență la presiune de până la 25 bari.

Adsorberul A este executat din oțel inoxidabil, are lungimea de 200 mm și diametrul interior de 50 mm.

Instalația lucrează în regim dinamic, iar variațiile concentrației componenților din amestecul de gaze N_2-CH_4-CO_2 în procesul de separare se urmărește prin analiză gaz-cromatografică.

Funcționarea instalației are la bază schema de lucru a unui sistem de separare prin adsorbție la presiune variabilă cu un adsorber [2], în care se succed etapele specifice procesului PSA: presurizare, adsorbție, destindere și evacuare prin vidare.

Pentru efectuarea experimentărilor s-a folosit amestecul de gaze N_2-CH_4-CO_2 care reprezintă componenții principali din gazul brut provenit din unele surse naturale din Transilvania.

Amestecul de gaze N_2-CH_4-CO_2 a fost preparat prin metoda presiunilor parțiale, iar participația componenților a fost verificată prin analiză gaz-cromatografică (fig. 3).

Valorile de concentrație determinate au fost: N_2 - 9,43% vol.; CH_4 - 11,03% vol.; CO_2 - 79,33% vol.

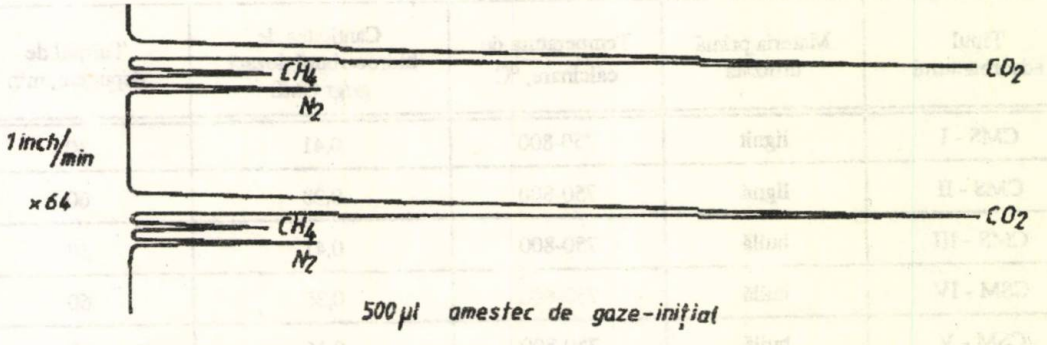


Fig. 3. Cromatograma amestecului de gaze N_2-CH_4-CO_2 la intrarea în adsorber

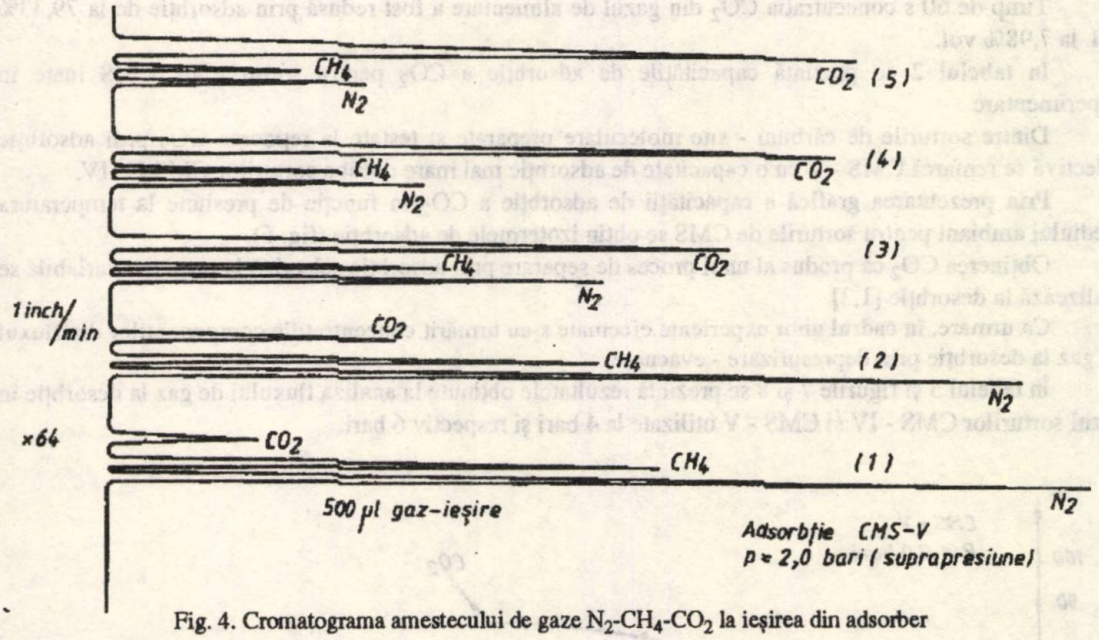


Fig. 4. Cromatograma amestecului de gaze N_2-CH_4-CO_2 la ieşirea din adsorber

Urmărirea procesului de adsorbţie selectivă a CO_2 se realizează prin prelevarea de probe din fluxul de gaz la ieşirea din adsorberul A (se deschide robinetul R_5), şi analiza acestora, (fig. 4), determinându-se astfel concentraţiile de N_2, CH_4 şi CO_2.

Intervalul de timp dintre două prelevări succesive de probe se stabileşte în funcţie de timpii de reţinere a componenţilor din proba de analizat pe coloana gaz-cromatografică de separare şi de parametrii de lucru pe instalaţia experimentală.

Saturarea adsorbantului este pusă în evidenţă atunci când în urma analizei gaz-cromatografice se obţine o valoare a concentraţiei de CO_2 în fluxul de gaz la ieşirea din adsorber aproximativ egală cu cea de la intrare.

Pentru a fi utilizat la o nouă experimentare adsorbantul trebuie supus regenerării, care se realizează prin destindere (depresurizare), evacuare şi vidare timp de aproximativ 10 min la 10^{-2} bari.

În etapele regenerării are loc desorbţia CO_2.

Experienţele de separare a bioxidului de carbon din amestecul N_2-CH_4-CO_2 prin adsorbţia selectivă pe sorturile de cărbune - sită moleculară preparate s-au efectuat la valori de presiune cuprinse între 1 ÷ 8 bari şi debit al fluxului de gaz prin adsorber constant (9 N1/h), respectiv viteza gazului în secţiune liberă $0{,}12 \cdot 10^{-2}$ m/s.

Debitul gazului, care iese din adsorber, este reglat cu ajutorul rabinetului R_3 şi măsurat cu debitmetrul ID.

Capacitatea de adsorbţie a fost calculată cu ajutorul relaţiei:

$$a = \frac{Qp(c_i - c_f)\,t}{m} \qquad (1)$$

unde:

a este capacitatea de adsorbţie, cm^3/g;

Q - debitul fluxului de gaz prin adsorber, cm^3/s;

p - presiunea (suprapresiunea) de lucru la adsorbţie, bar;

c_i - concentraţia CO_2 în fluxul de gaz care intră în adsorber, fracţie procentuală;

c_f - concentraţia CO_2 în fluxul de gaz la ieşirea din adsorber până la momentul de rupere (de începere a saturării adsorbantului), fracţie procentuală;

t - timpul de rupere, s

m - cantitatea de cărbune - sită moleculară introdusă în adsorber, g.

Rezultate şi discuţii

În figura 5 se prezintă, ca exemplu, variaţia concentraţiei de N_2, CH_4 şi CO_2 în fluxul de gaz la ieşirea din adsorber pentru adsorbţia realizată la 2 bari pe CMS - V.

Timp de 60 s concentrația CO_2 din gazul de alimentare a fost redusă prin adsorbție de la 79,33% vol. la 7,98% vol.

În tabelul 2 se prezintă capacitățile de adsorbție a CO_2 pentru sorturile de CMS luate în experimentare.

Dintre sorturile de cărbuni - site moleculare preparate și testate la reținerea CO_2 prin adsorbție selectivă se remarcă CMS - V cu o capacitate de adsorbție mai mare decât a sorturilor CMS I ÷ IV.

Prin prezentarea grafică a capacității de adsorbție a CO_2 în funcție de presiune la temperatura mediului ambiant pentru sorturile de CMS se obțin izotermele de adsorbție (fig. 6).

Obținerea CO_2 ca produs al unui proces de separare prin adsorbție selectivă la presiune variabilă se realizează la desorbție [1,3].

Ca urmare, în cadrul unor experiențe efectuate s-au urmărit concentrațiile componenților din fluxul de gaz la desorbție prin depresurizare - evacuare.

În tabelul 3 și figurile 7 și 8 se prezintă rezultatele obținute la analiza fluxului de gaz la desorbție în cazul sorturilor CMS - IV și CMS - V utilizate la 4 bari și respectiv 6 bari.

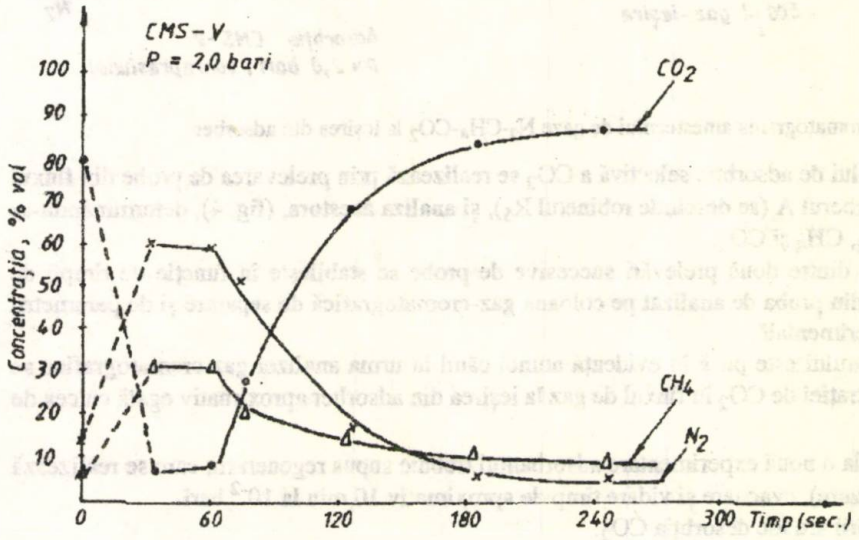


Fig. 5. Variația concentrației de N_2, CH_4 și CO_2 în fluxul de gaz la adsorbție

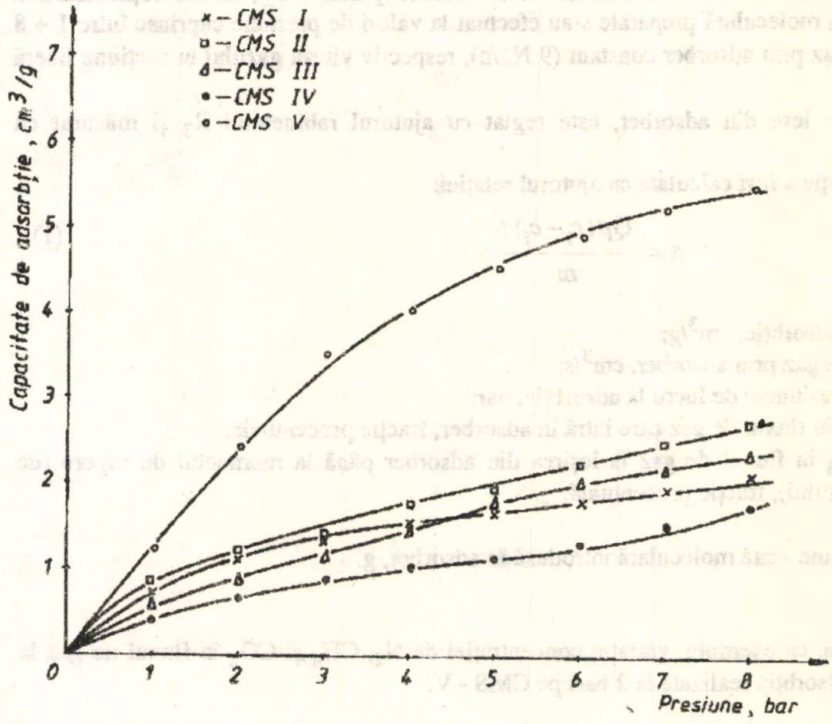


Fig. 6. Izotermele de adsorbție a CO_2 pe cărbuni - site moleculare (CMS)

Tabelul 2

VALORILE CAPACITĂȚII DE ADSORBȚIE A CO_2 PE CĂRBUNI - SITE MOLECULARE

Adsorbant	Presiunea, bar	Capacitatea de adsorbție, cm^3/g
CMS - I	1	0,75
	2	1,15
	3	1,34
	4	1,56
	5	1,72
	6	1,80
	7	1,92
	8	2,12
CMS - II	1	0,86
	2	1,24
	3	1,58
	4	1,82
	5	1,98
	6	2,30
	7	2,51
	8	2,72
CMS - III	1	0,62
	2	0,85
	3	1,16
	4	1,52
	5	1,78
	6	2,01
	7	2,18
	8	2,34
CMS - IV	1	0,44
	2	0,66
	3	0,84
	4	1,05
	5	1,14
	6	1,30
	7	1,54
	8	1,75
CMS - V	1	1,27
	2	2,46
	3	3,55
	4	4,05
	5	4,55
	6	4,92
	7	5,25
	8	5,52

Tabelul 3

DATELE ANALIZEI FLUXULUI DE GAZ LA DESORBȚIE

Adsorbant	Presiunea la desorbție, bari	Concentrații la desorbție, % vol.		
		N_2	CH_4	CO_2
CMS - IV	3	3,92	16,75	79,05
	2	5,32	13,12	81,28
	1	6,15	8,93	84,64
	0,5	6,98	7,82	84,92
	0,2	6,70	7,81	85,20
CMS - V	5	9,81	17,97	71,93
	4	6,09	14,30	79,33
	3	3,17	11,84	84,71
	2	0,73	9,80	89,19
	1,5	0,37	8,37	90,98
	1,0	0,61	6,94	93,66
	0,7	0,94	5,31	93,67
	0,5	1,13	4,69	93,89
	0,2	1,20	3,88	94,56

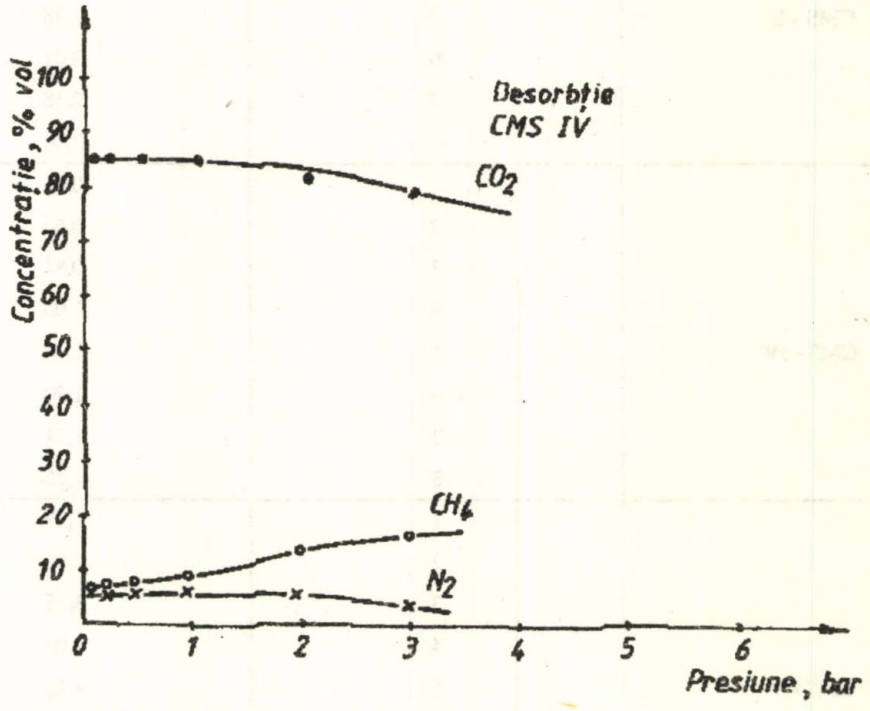


Fig. 7. Variația concentrației de N_2, CH_4 și CO_2 în fluxul de gaz la adsorbție, CMS - IV

Se observă că la presiuni < 1 bar concentrația CO_2 în gazul evacuat este cuprinsă între 84,64÷85,20 % vol. la CMS - IV și 93,66 ÷ 94,56 % vol. la CMS - V.

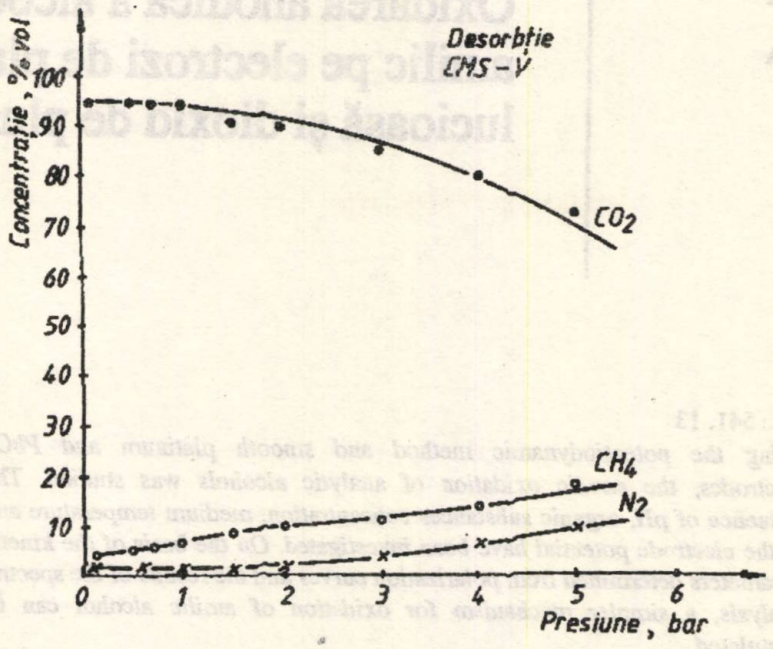


Fig. 8. Variația concentrației de N_2, CH_4 și CO_2 în fluxul de gaz la desorbție, CMS - V

Concluzii

Pe baza datelor experimentale obținute la adsorbția selectivă a bioxidului de carbon din amestecul de gaze N_2-CH_4-CO_2 s-au stabilit caracteristicile de adsorbție pentru cărbunii - site moleculare preparați și studiați.

Lucrarea deschide căi noi de continuare a cercetărilor atât în domeniul producerii și modificării structurii interne a cărbunilor - site moleculare, cât și în ceea ce privește cercetarea proceselor de separare prin adsorbție selectivă a dioxidului de carbon, dar și a altor gaze, cu aprofundarea aspectelor legate de creșterea selectivității și realizarea unor instalații experimentale de capacitate mărită.

Bibliografie

1. PILARCZYK, E. și SCHRÖTER, J.H., Noi procese PSA cu cărbuni cu proprietăți de sită moleculară pentru recuperarea bioxidului de carbon și metanului, Bergau - Forschung GmbH, Dept. of Adsorption Technology and Carbon Products Franz - Fischer Weg 61, D - 4300 Essen 13, Germania, 1990
2. MARTIN,S. Separation Science and Technology, **21**, nr. 1, 1986
3. KLAUS, E.R., HARDER, K., KNOBLAUCH, K. și JÜNTGEN, H., Chem. Ing. Tech., **56**, nr. 9, 1984

Intrat în redacție: 20 XI 1993

VIOREL BRÂNZOI
FLORINA IFTIME
GABRIELA CIURA
SIMONA ZAMFIR

Oxidarea anodică a alcoolului amilic pe electrozi de platină lucioasă şi dioxid de plumb

C.Z.: 541. 13

Using the potentiodynamic method and smooth platinum and PbO_2 electrodes, the anodic oxidation of analytic alcohols was studied. The influence of pH, organic substances concentration, medium temperature and of the electrode potential have been investigated. On the basis of the kinetic parameters determined from polarization curves and the results of the spectral analysis, a simpler mechanism for oxidation of amilic alcohol can be postulated.

Studiul oxidării anodice a compuşilor organici a căpătat o importanţă deosebită în legătură cu tehnologia pilelor de combustie, în care substanţele organice joacă rolul de reactanţi, precum şi în legătură cu dezvoltarea industriei organice de sinteză şi epurarea apelor reziduale din industria coloranţilor şi, în general, din industria organică de sinteză.

În această lucrare, utilizând voltametria ciclică, s-a studiat oxidarea anodică a alcoolului amilic pe electrozi de platină lucioasă şi dioxid de plumb, în funcţie de concentraţia substanţei organice, temperatura mediului, precum şi în funcţie de potenţialul electrodului de lucru. Parametrii cinetici determinaţi din curbele de polarizare, precum şi rezultatele analizelor spectrale au dus la stabilirea unui mecanism de oxidare a alcoolului amilic în mediu acid.

Partea experimentală

Ciclovoltamogramele au fost obţinute cu ajutorul unui ansamblu potenţiostatic Radelkis, compus din potenţiostat, pilot automat, microampermetru şi un compensator al căderii ohmice pe celulă. Trasarea curbelor curent-potenţial s-a făcut cu ajutorul unui înregistrator X-Y. În toate determinările viteza de baleiere a potenţialului a fost de 200 mV/s. Fiecare determinare presupunea minimum câte o voltamogramă pentru fond (1N H_2SO_4) şi una pentru fond + substanţa studiată, care în cazul a fost de faţă alcoolul amilic.

În realitate s-au efectuat câte două sau trei voltamograme pentru o aceeaşi determinare, urmărindu-se verificarea unei condiţii esenţiale şi anume, reproductibilitatea rezultatelor.

Instalaţia electronică folosită, precum şi modul de lucru au fost prezentate în unele lucrări anterioare [1-6].

De menţionat că înaintea fiecărei determinări, electrozii au fost pretrataţi chimic (cu amestec 1:1 de acid azotic concentrat şi acid sulfuric concentrat) şi eletrochimic prin polarizare catodică timp de 10 min la -600 mV. Soluţiile au fost preparate din reactivi p.a. şi apă dublu distilată. Ca electrolit de fond s-a folosit acidul sulfuric 1N, iar ca electrod de referinţă s-a utilizat eletrodul saturat de calomel. Temperatura în celulă a fost menţinută constantă cu ajutorul unui termostat tip UM-210, cu o precizie de $\pm$ 0,01 ^{0}C.

Rezultate şi discuţii

În figurile 1 şi 2 sunt prezentate comparativ voltamogramele obţinute pe electrod de platină, în soluţie de H_2SO_4 1N (electrolitul de fond), precum şi în soluţie de 0,2 M alcool amilic în H_2SO_4 1N.

Dr.chim. VIOREL BRÂNZOI, ing. GABRIELA CIURA, Universitatea Politehnică Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială. Ing. FLORINA IFTIME, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică, Bucureşti. Dr.ing. SIMONA ZAMFIR, Universitatea Politehnică Bucureşti, Facultatea de Metalurgie

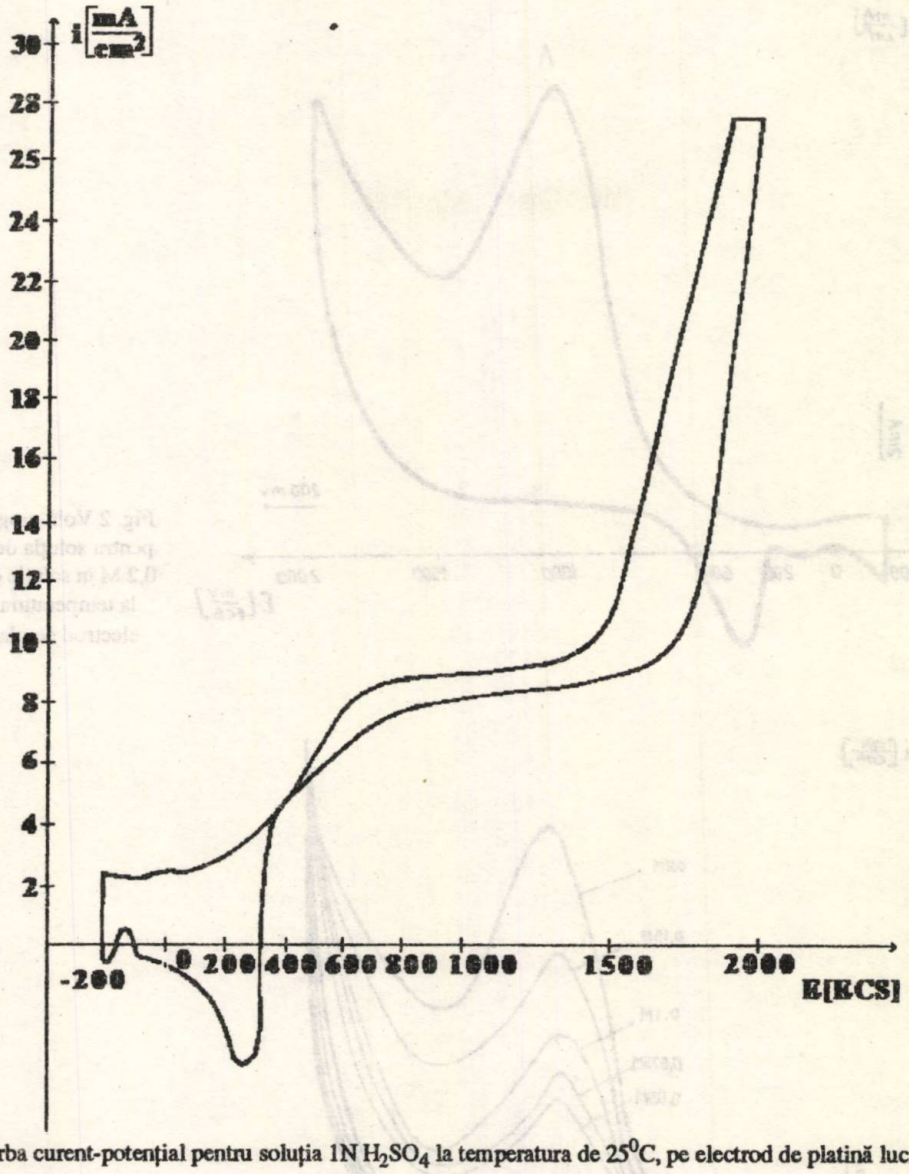


Fig. 1 Curba curent-potențial pentru soluția 1N H_2SO_4 la temperatura de 25^0C, pe electrod de platină lucioasă

Analizând cele două voltamograme se constată că, față de voltamograma fondului, în cazul soluției de 0,2 M alcool amilic apare în plus un peak (A) de oxidare față de voltamograma fondului, peak ce se obține la baleierea anodică crescătoare a potențialului și care se datorează oxidării anodice a substanței organice. Variind concentrația substanței organice din electrolitul de fond de la 0,05 M, 0,075 M, 0,1 M, 0,15 M și 0,2 M (fig. 3) și analizând comparativ cu voltamograma fondului se poate constata că alura voltamogramelor nu se modifică, maximele de oxidare și reducere apar întotdeauna în aceleași domenii de potențial. Se înregistrează o creștere a valorii densității maxime de curent odată cu creșterea concentrației alcoolului amilic, ceea ce probează oxidarea substanței organice (tabelul 1 și fig. 3).

Această creștere a înălțimii peakurilor, respectiv a intensității curenților de peak, pune în evidență de fapt creșterea vitezei de oxidare a substanței organice, în cazul nostru a alcoolului amilic, cu atât mai mult cu cât concentrația alcoolului este mai mare.

În continuare s-a studiat influența vitezei de baleiere a potențialului eletrodului de lucru asupra vitezei de oxidare a alcoolului amilic. Analiza voltamogramelor prezentate în figura 4 indică o creștere a densității maxime de curent (i_p) cu viteza de baleiere a potențialului. De asemenea, se constată o deplasare a potențialului electrodului de lucru spre valori mai pozitive odată cu creșterea vitezei de baleiere a potențialului. Acest lucru probează faptul că reacția de oxidare a alcoolului amilic este ireversibilă (tabelul 2 și fig. 4).

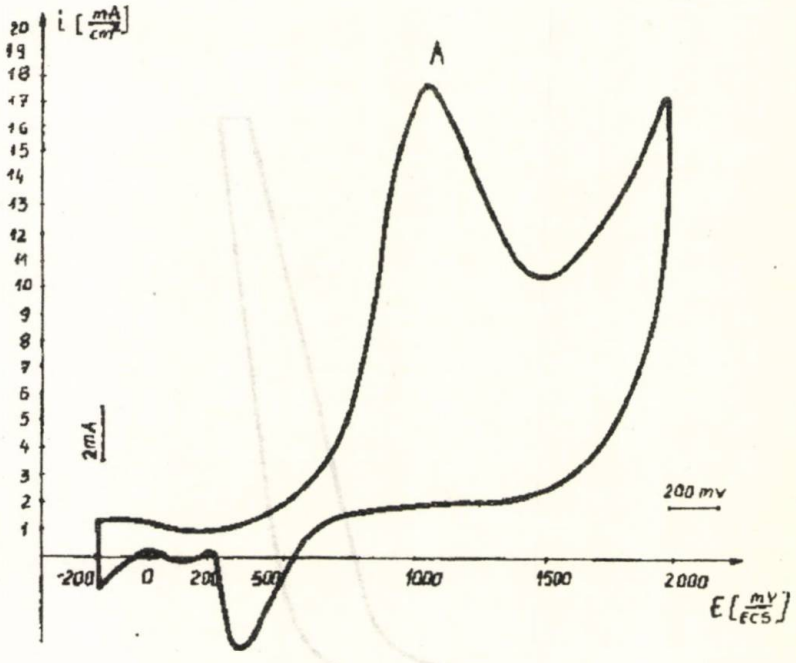


Fig. 2 Voltamograma obținută pentru soluția de alcool amilic 0,2 M în soluție de 1N H_2SO_4, la temperatura de 25^0C, pe electrod de platină lucioasă

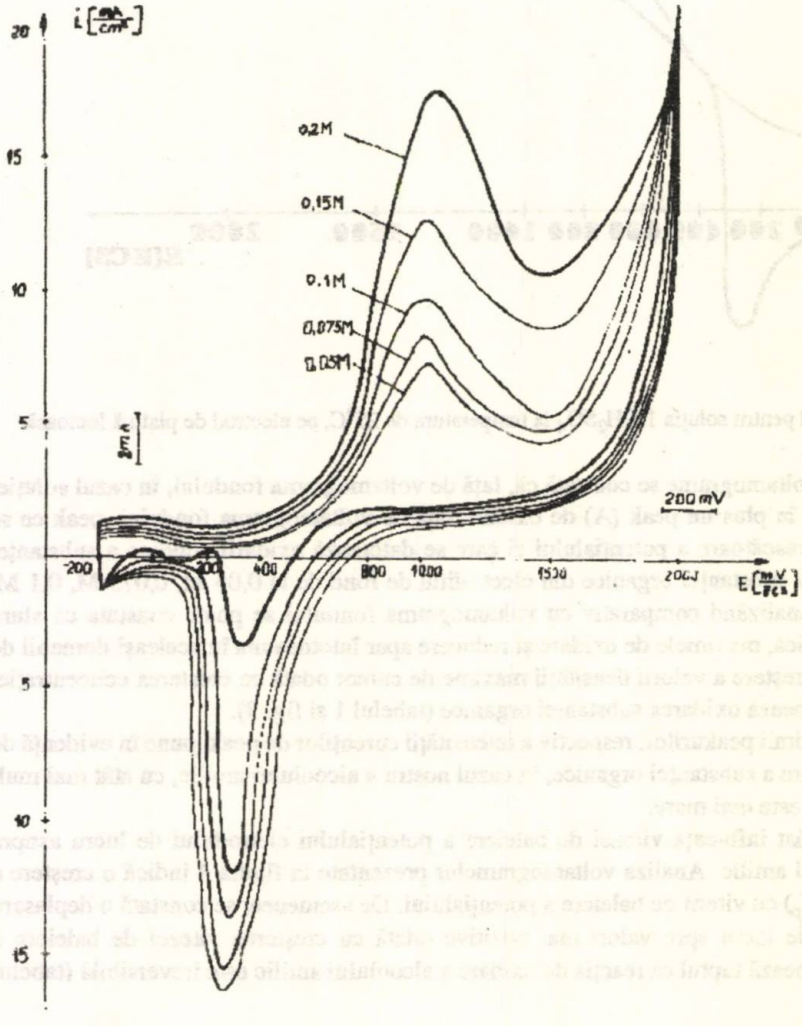


Fig. 3 Voltamogramele obținute pentru diferite concentrații de alcool amilic în 1N H_2SO_4, pe electrodul de Pt lucioasă la 25^0C

Tabelul 1

DEPENDENȚA VITEZEI DE OXIDARE A ALCOOLULUI AMILIC DE CONCENTRAȚIE, LA $t = 25^0C$

Soluția	E_p, mV	i_p, mA/cm^2
H_2SO_4 1N + 0,2 M alcool amilic	1090	17,5
H_2SO_4 1N + 0,15 M alcool amilic	1040	12,8
H_2SO_4 1N + 0,1 M alcool amilic	1030	9,8
H_2SO_4 1N + 0,075 M alcool amilic	1020	8,3
H_2SO_4 1N + 0,05 M alcool amilic	1020	7,2

Tabelul 2

INFLUENȚA VITEZEI DE BALEIERE A POTENȚIALULUI ASUPRA OXIDĂRII ANODICE A ALCOOLULUI AMILIC LA TEMPERATURA DE 25^0C

	V, mv/s	E_p, mV	i_p, mA/cm^2
0,2 M alcool amilic în 1N H_2SO_4	3,3	980	5,7
	5	990	6,3
	10	1000	7,7
	25	1030	9,5
	33,3	1050	10,3
	50	1060	11
	100	1090	13
	200	1090	17,5
	250	1120	17,7
	333,3	1120	18,6
	500	1130	23,8

Tabelul 3

DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ A VITEZEI DE OXIDARE A ALCOOLULUI AMILIC LA VITEZĂ CONSTANTĂ DE BALEIERE A POTENȚIALULUI DE 200 mV/sec.

	t, ^0C	E_p, mV	i_p, mA/cm^2
0,2 M alcool amilic în 1N H_2SO_4	25	1090	17,5
	35	1050	23,8
	45	1030	36,8
	55	1000	40,8
	65	960	41

Reprezentând grafic densitatea maximă de curent în funcție de viteza de baleiere a potențialului s-a obținut o dependență lineară în concordanță cu ecuația lui Nicholson (fig. 5):

$$i_p = (1 - \theta)\frac{BKF}{RT} \cdot v$$

Variația cu temperatura a vitezei de oxidare a alcoolului amilic 0,2 M în 1 N H_2SO_4 a fost studiată la o viteză constantă de baleiere a potențialului electrodului de lucru de 200 mV/s, pentru un domeniu de temperaturi cuprins între 25 și 75^0C. Creșterea temperaturii a dus în toate cazurile la intensificarea tuturor proceselor anodice și catodice, intensificare ce se manifestă prin obținerea unor curenți de peak, precum și a unei medii a curentului anodic și catodic mult mai mari (fig. 6 și tabelul 3).

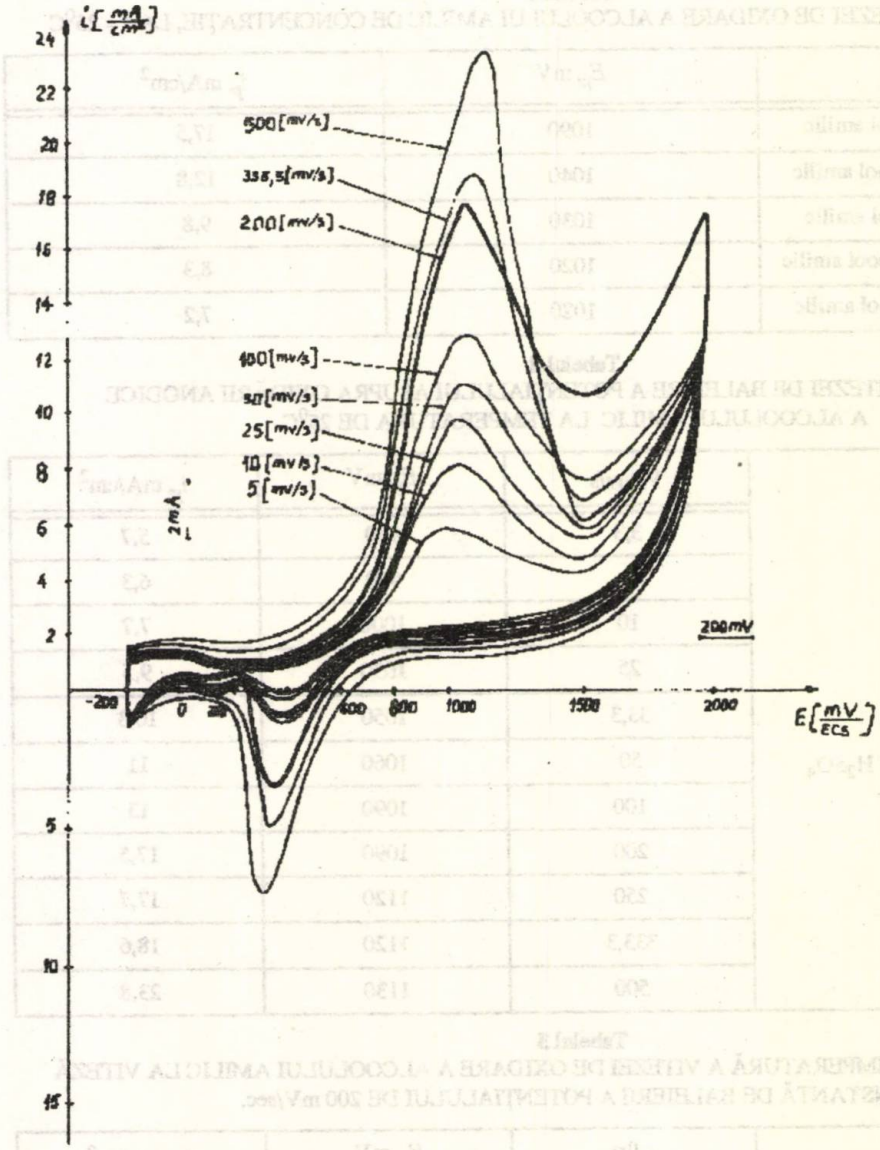


Fig. 4. Voltamogramele obținute pentru diferite viteze de baleiere a potențialului, într-o soluție de 0,2 M alcool amilic în 1N H_2SO_4 la 25^0C

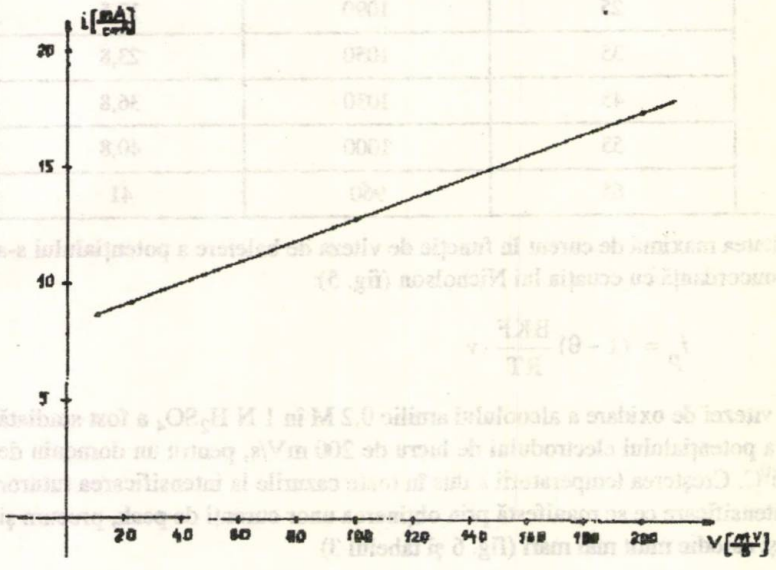


Fig. 5. Variația densității maxime de curent în funcție de viteza de baleiere a potențialului electrodului de lucru

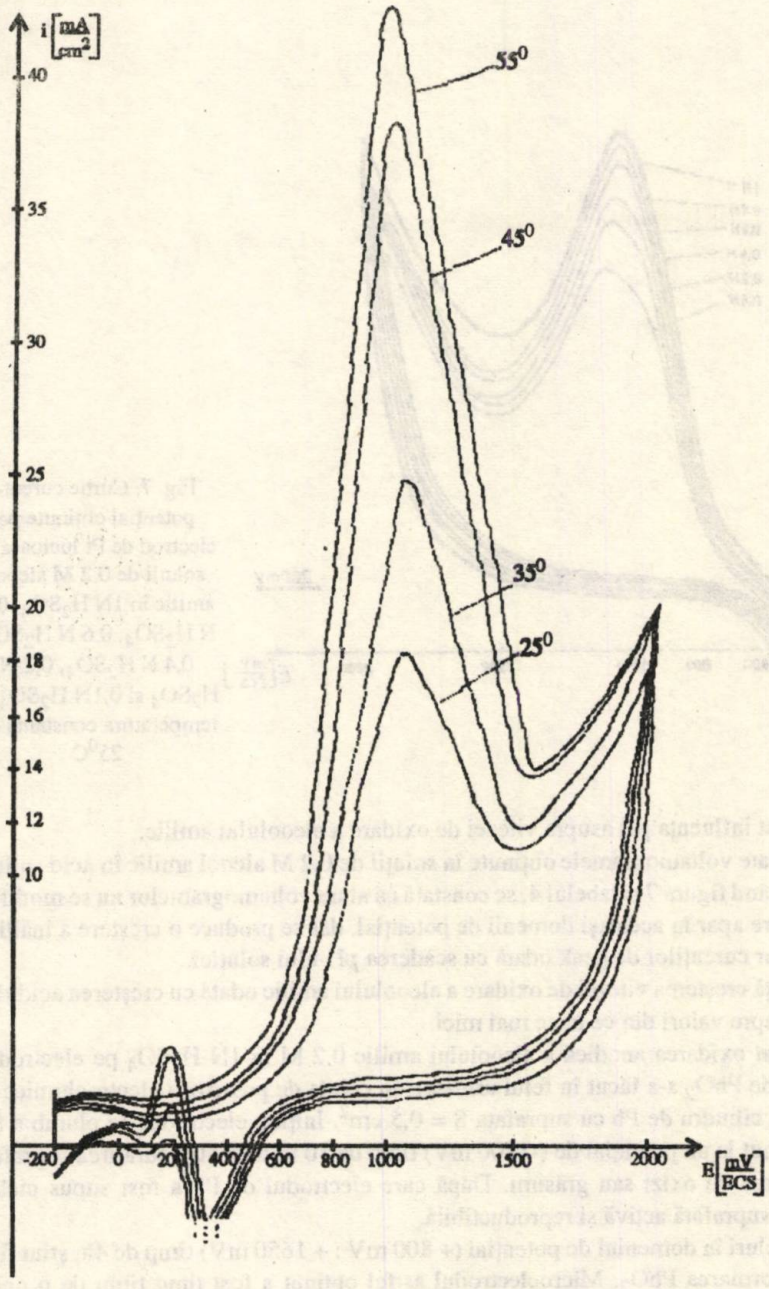


Fig. 6. Voltamogramele soluției de alcool amilic 0,2 M în 1N H_2SO_4 la temperaturile de 25^0C; 35^0C; 45^0C; 55^0C pe electrod de platină lucioasă

Tabelul 4

INFLUENȚA *p*H ASUPRA VITEZEI DE OXIDARE A ALCOOLULUI AMILIC LA $t = 25^0C$.

H_2SO_4 + 0,2 M Alcool amilic	E_p, mV	i_p, mA/cm^2
H_2SO_4 0,1N	1240	12,8
H_2SO_4 0,2 N	1210	14,8
H_2SO_4 0,4 N	1120	15,3
H_2SO_4 0,6 N	1100	16,8
H_2SO_4 0,8 N	1090	17,3
H_2SO_4 1N	1090	17,5

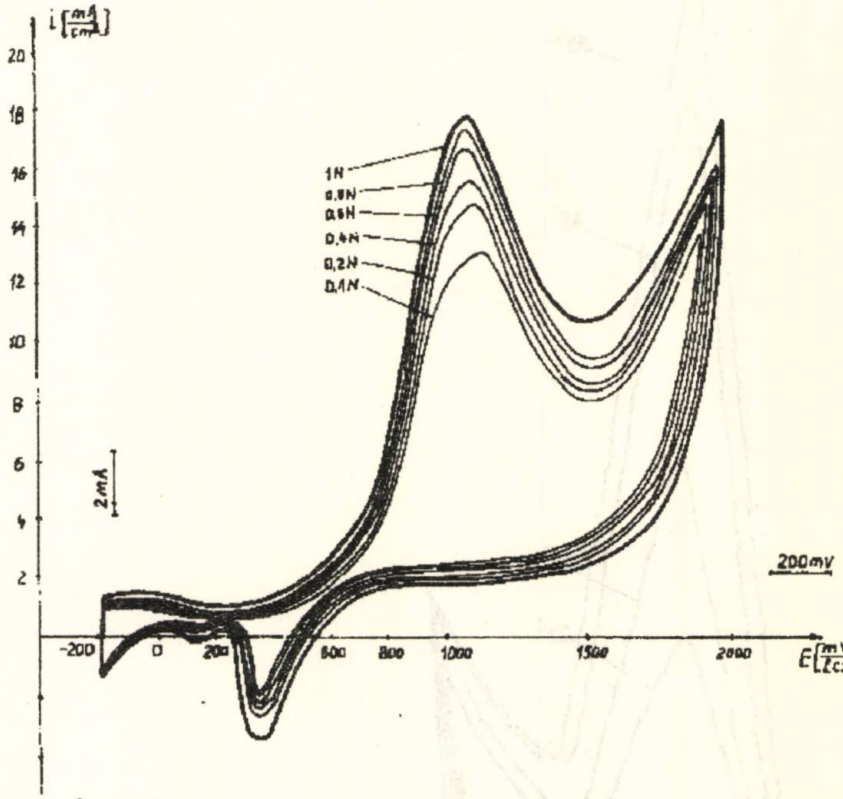


Fig. 7. Curbe curent-potențial obținute pe electrod de Pt lucioasă în soluții de 0,2 M alcool amilic în 1N H_2SO_4, 0,8 N H_2SO_4, 0,6 N H_2SO_4, 0,4 N H_2SO_4, 0,2 N H_2SO_4 și 0,1N H_2SO_4 la temperatura constantă de 25^0C

În continuare s-a studiat influența *p*H asupra vitezei de oxidare a alcoolului amilic.

În figura 7 sunt prezentate voltamogramele obținute în soluții de 0,2 M alcool amilic în acid sulfuric de diferite concentrații. Analizând figura 7 și tabelul 4, se constată că alura voltamogramelor nu se modifică, peakurile de oxidare și reducere apar în aceleași domenii de potențial, dar se produce o creștere a înălțimii peakurilor, respectiv a valorilor curenților de peak odată cu scăderea *p*H-ului soluției..

Aceasta pune în evidență creșterea vitezei de oxidare a alcoolului amilic odată cu creșterea aciditații, adică odată cu deplasarea *p*H spre valori din ce în ce mai mici.

În continuare s-a studiat oxidarea anodică a alcoolului amilic 0,2 M în 1N H_2SO_4 pe electrod de PbO_2. Obținerea electrodului de PbO_2 s-a făcut în felul următor: în celula de polarizări electrochimice s-a folosit ca electrod de lucru un cilindru de Pb cu suprafața S = 0,5 cm^2. Inițial, electrodul de plumb a fost pretratat electrochimic fiind ținut la un potențial de (-1800 mV) timp de 10 min. pentru curățirea suprafeței de electrod de eventualele urme de oxizi sau grăsimi. După care electrodul de Pb a fost supus ciclării succesive pentru a se obține o suprafață activă și reproductibilă.

S-au efectuat 100 de cicluri în domeniul de potențial (+ 800 mV : + 1650 mV) timp de 4h, știut fiind că în acest domeniu are loc formarea PbO_2. Microelectrodul astfel obținut a fost ținut timp de o oră la potențialul de + 1400 mV pentru obținerea unui strat gros de PbO_2. Alura curbei de polarizare, precum și procesele de electrod care au loc la baleierea potențialului electrodului de Pb pe domeniul + 800 mV : + 1650 mV au fost descrise într-o serie de lucrări anterioare [7-10].

Pe electrodul de PbO_2 astfel obținut s-a trasat inițial voltamograma fondului în soluția 1N H_2SO_4 (fig. 8), după care s-a obținut voltamograma soluției de 0,2 M alcool amilic în 1N H_2SO_4 (fig. 9).

Analizând voltamograma corespunzătoare fondului, se constată apariția unui maxim ce se întinde pe domeniul de potențial - 30 mV : + 1170 mV, maxim ce corespunde formării oxizilor și sulfaților bazici de plumb [7-12]. Comparând cele două voltamograme se observă că pe voltamograma alcoolului amilic 0,2 M în 1N H_2SO_4 spre deosebire de cea a fondului, apare un maxim de curent ce se întinde pe un domeniu de potențial mult mai larg și anume (- 40 mV : + 1690 mV). Acest maxim prezintă la rândul său două, peakuri de curent situate în domeniile de potențial (- 40 mV : + 660 mV), respectiv (+ 1150 mV : + 1620 mV). Comparativ cu voltamograma fondului (fig. 8), primul peak reprezintă formarea oxizilor și sulfaților bazici de plumb, în timp ce al doilea peak ar reprezenta oxidarea alcoolului amilic pe electrodul de PbO_2 format În acest caz, alcoolul amilic se adsoarbe puternic pe stratul de PbO_2, împiedicând pătrunderea electrolitului și respectiv a ionilor la suprafața metalului, cu formarea unor noi cantități de PbO_2.

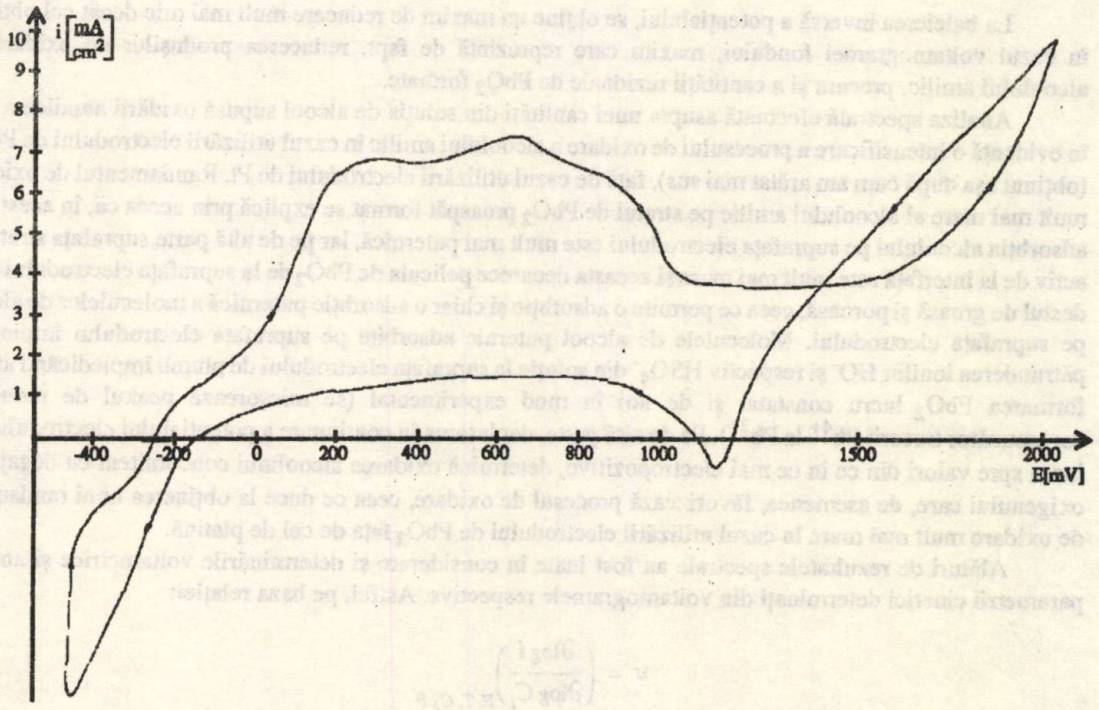


Fig. 8. Voltamograma soluției 1N H_2SO_4 pe electrod de PbO_2 la temperatura de 25^0C

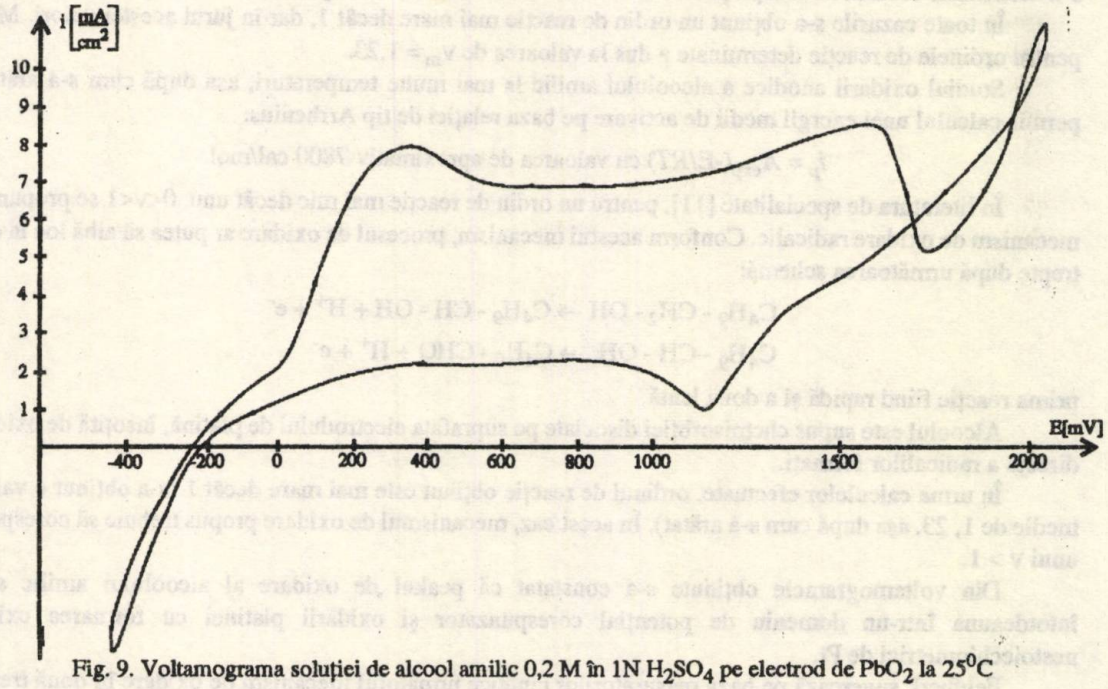


Fig. 9. Voltamograma soluției de alcool amilic 0,2 M în 1N H_2SO_4 pe electrod de PbO_2 la 25^0C

Dacă formarea PbO_2 este împiedicată de acestă adsorbție, în schimb oxidarea anodică a alcoolului amilic este favorizată în mod deosebit, lucru care face ca intensitatea curentului să crească foarte mult (fig. 9), concomitent cu degajarea oxigenului.

Aceste două procese, oxidarea alcoolului amilic și respectiv degajarea oxigenului având loc concomitent, intensitatea curentului și respectiv cantitatea de electricitate implicată în aceste procese cresc foarte mult lucru pus în evidență de cel de-al doilea peak de pe voltamograma din figura 9 comparativ cu cea din figura 8.

Degajarea intensă de gaz (oxigen) este pusă în evidență de faptul că la baleierea descrescătoare a potențialului de la + 2300 mV la - 300 mV voltamograma întoarce invers, ceea ce o deosebește fundamental de celelalte.

La baleierea inversă a potențialului, se obține un maxim de reducere mult mai mic decât cel obținut în cazul voltamogramei fondului, maxim care reprezintă de fapt, reducerea produșilor de oxidare ai alcoolului amilic, precum și a cantității reziduale de PbO_2 formate.

Analiza spectrală efectuată asupra unei cantități din soluția de alcool supusă oxidării anodice a pus în evidență o intensificare a procesului de oxidare a alcoolului amilic în cazul utilizării electrodului de PbO_2 (obținut așa după cum am arătat mai sus), față de cazul utilizării electrodului de Pt. Randamentul de oxidare mult mai mare al alcoolului amilic pe stratul de PbO_2 proaspăt format se explică prin aceea că, în acest caz adsorbția alcoolului pe suprafața electrodului este mult mai puternică, iar pe de altă parte suprafața stratului activ de la interfață este mult mai mare și aceasta deoarece pelicula de PbO_2 de la suprafața electrodului este destul de groasă și poroasă, ceea ce permite o adsorbție și chiar o adsorbție puternică a moleculelor de alcool pe suprafața electrodului. Moleculele de alcool puternic adsorbite pe suprafața electrodului împiedică pătrunderea ionilor HO^- și respectiv HSO_4^- din soluție la suprafața electrodului de plumb împiedicând astfel formarea PbO_2 lucru constatat și de noi în mod experimental (se micșorează peakul de reducere corespuzător trecerii Pb^{4+} la Pb^{2+}). Pe de altă parte, deplasarea în continuare a potențialului electrodului de lucru spre valori din ce în ce mai electropozitive, determină oxidarea alcoolului concomitent cu degajarea oxigenului care, de asemenea, favorizează procesul de oxidare, ceea ce duce la obținerea unui randament de oxidare mult mai mare în cazul utilizării electrodului de PbO_2 față de cel de platină.

Alături de rezultatele spectrale au fost luate în considerare și determinările voltametrice și anume parametrii cinetici determinați din voltamogramele respective. Astfel, pe baza relației:

$$\nu = \left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_i}\right)_{E,T,C_j,P}$$

s-a determinat ordinul de reacție pentru mai multe valori constante ale potențialului de electrod.

În toate cazurile s-a obținut un ordin de reacție mai mare decât 1, dar în jurul acestei valori. Media pentru ordinele de reacție determinate a dus la valoarea de $\nu_m = 1{,}23$.

Studiul oxidării anodice a alcoolului amilic la mai multe temperaturi, așa după cum s-a arătat, a permis calculul unei energii medii de activare pe baza relației de tip Arrhenius:

$$i_p = A_{exp}(-E/RT)$$ cu valoarea de aproximativ 7800 cal/mol.

În literatura de specialitate [11], pentru un ordin de reacție mai mic decât unu, $0<\nu<1$ se propune un mecanism de oxidare radicalic. Conform acestui mecanism, procesul de oxidare ar putea să aibă loc în două trepte după următoarea schemă:

$$C_4H_9 - CH_2 - OH \rightarrow C_4H_9 - CH - OH + H^+ + e^-$$

$$C_4H_9 - CH - OH \rightarrow C_4H_9 - CHO + H^+ + e^-$$

prima reacție fiind rapidă și a doua lentă.

Alcoolul este supus chemisorbției disociate pe suprafața electrodului de platină, însoțită de oxidarea directă a radicalilor formați.

În urma calculelor efectuate, ordinul de reacție obținut este mai mare decât 1 (s-a obținut o valoare medie de 1, 23, așa după cum s-a arătat). În acest caz, mecanismul de oxidare propus trebuie să corespundă unui $\nu > 1$.

Din voltamogramele obținute s-a constatat că peakul ,de oxidare al alcoolului amilic apare întotdeauna într-un domeniu de potențial corespunzător și oxidării platinei cu formarea oxizilor nestoiechiometrici de Pt.

Feldberk sugerează pe baza măsurătorilor cinetice următorul mecanism de oxidare în două trepte a suprafeței platinei și anume:

$$Pt + nH_2O \rightarrow Pt(OH)_n + nH^+ + ne^-$$

$$Pt(OH)_n \rightarrow PtO_n + nH^+ + ne^-$$

În cazul determinărilor efectuate, ținând seama de faptul că peakul de oxidare al alcoolului amilic apare de fiecare dată în domeniul de potențial corespunzător formării oxizilor de Pt, iar pe de altă parte, ordinul de reacție determinat din curbele de polarizare dă valoarea 1, a dus la ipoteza că oxidarea alcoolului amilic ar avea loc printr-o reacție chimică între PtO format și alcoolul amilic:

$$PtO + C_5H_{12}O \rightarrow C_5H_{10}O + H_2O + Pt$$

Creşterea curentului anodic fiind o consecinţă a regenerării electrochimice a PtO.
În cazul utilizării electrodului de PbO_2 se poate presupune un mecanism similar şi anume:

$$PbO_2 + C_5H_{12}O \rightarrow C_5H_{10}O + H_2O + PbO$$

şi în acest caz, se poate presupune creşterea curentului anodic ca o consecinţă a regenerării electrochimice a PbO_2.

Concluzii

Se poate admite că, la electrooxidarea alcoolului amilic, stratul activ joacă rol de electrocatalizator, iar regenerarea acestuia contribuie la creşterea curentului electric şi deci la creşterea peakului de oxidare, lucru constatat şi de autori în mod experimental.

Bibliografie

1. BRÂNZOI, V. şi CONSTANTINESCU, E., Rev. Chim. Bucureşti, **33**, nr. 4, 1982, p. 333.
2. BRÂNZOI, V., STERNBERG, S. şi MARA, D., Buletinul IPB, Seria Chimie, XLVII, 1984-1985, p. 155.
3. STERNBERG, S., BRÂNZOI, V. şi MARA, D., Rev. Chim., Bucureşti, **33**, nr. 3, 1984, p. 216.
4. CONSTANTINESCU, E. şi BRÂNZOI, V., Rev. Roum. Chim., **23**, nr. 5, 1978, p. 673.
5. NICOLA, M., STERNBERG, S., BADEA, T. şi BRÂNZOI, V., Rev. Chim., Bucureşti, **33**, nr. 5, 1982, p. 479.
6. CONSTANTINESCU, E. BRÂNZOI, V., Rev. Roum. Chim., **23**, nr. 4, 1978, p. 527.
7. STERNBERG, S., BRÂNZOI, V. şi APĂTEANU, L., Rev. Roum. Chim., **29**, nr. 11-12, 1984, p. 833.
8. STERNBERG, S., MATEESCU, A., BRÂNZOI, V. şi APĂTEANU, L., Rev. Roum. Chim., **29**, nr. 9-10, 1984, p. 727.
9. STERNBERG, S., BRÂNZOI, V., MATEESCU, A. şi APĂTEANU, L., Rev. Roum. Chim., **30**, nr. 11-12, 1985, p. 955.
10. STERNBERG, S., BRÂNZOI, V. şi APĂTEANU, L., Rev. Roum. Chim., **33**, nr. 2, 1988, p. 111.
11. BAGOTZKY, V.S. şi VASILYEV, YU.B., Electrochim. Acta, **9**, 1964, p. 969.
12. BRÂNZOI, V., STERNBERG, S. şi APĂTEANU, L., Rev. Roum. Chim., **34**, nr. 4, 1989, p. 937.

Brevet

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA ALCHILENAMINELOR

Brevet RO nr. 106 879
Int. Cl.[5]: C 07 B 209/24

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a alchilaminelor prin procedeul de amonoliză a 1,2-dicloretanului.
Prin neutralizarea amestecului de reacţie cu soluţie de 30% metoxid de sodiu în metanol se poate îndepărta din produsul neutralizat o mare pare din sarea rezultată în urma neutralizării.
Procedeul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:
-prin scăderea conţinutului în produsul neutralizat, se micşorează consumul energetic la prelucrarea produsului de reacţie.

DANIELA LAVRIC
GHEORGHE SOARE
VASILE LAVRIC
OVIDIU MUNTEAN
EMIL DANCIU

Schimbătoare de căldură cu aripioare

Ib. Aspecte generale şi fundamentale (*)

C.Z.: 536. 27

This paper is a review of the main literature studies about the finned heat exchangers modelling and simulation. The aspects concerning air circulation through the heat exchanger componend tubes are studied, as well as those involved in the thrmal transfer from technological fluid to wall or from fin to air. A particular attention is devoted to the finned heat exchangers physical and mathematical, respectively, complete models, as well as to the calculation criterical relationship of the coefficient for the partial thermal transfer to air, α_2, fin efficiency, η_a, and friction coefficient, f. Details are also given about the influence the cantact thermal resistance has upon the finned heat exchangers performance. This study is a useful tool for a correct technological sizing of this heat exchanger type.

Transferul termic

Dimensionarea schimbătoarelor de căldură cu suprafeţe extinse, în special a celor cu ţevi cu aripioare elicoidale, presupune cunoaşterea:

-geometriei acestora:

-modului particular în care, pornind de la elementul de bază al schimbătorului (ţeava cu aripioare), se defineşte coeficientul total de transfer termic, k;

-relaţiilor pentru calculul coeficienţilor parţiali de transfer termic, α, din componenţa coeficientului total, în diferite situaţii întâlnite în practica industrială.

Geometria schimbătorului de căldură cu ţevi cu aripioare încastrate

Deoarece schimbătoarele de căldură cu ţevi cu aripioare elicoidale încastrate sunt mai uşor de confecţionat şi mai frecvent utilizate în industria chimică şi de rafinării, se va detalia geometria acestora. Relaţiile obţinute sunt, însă, valabile şi pentru alte tipuri de schimbătoare cu suprafeţe extinse.

Geometria ţevii cu aripioare elicoidale încastrate şi factorul de extindere (φ)

În figura 2 sunt redate detaliile constructive ale ţevii cu aripioare elicoidale înalte ($\varphi \approx 24$).

Prin definiţie, coeficientul de extindere este:

$$\varphi = \frac{A_e}{A} = \frac{\pi d(p-b)\frac{l_e}{p} + 2\pi\frac{D^2-d^2}{4}\frac{l_e}{p} + \pi Db\frac{l_e}{p}}{\pi d l_e} \qquad (1)$$

În ecuaţia (1) se ia în considerare lungimea efectivă a ţevii, l_e, deoarece la capete lipsesc aripioarele, pentru ca aceasta să poată fi fixată în placa tubulară. Prin simplificări, se obţine:

$$\varphi = 1 - \frac{b}{p} + \frac{(D+d)h}{dp} + \frac{Db}{dp} \qquad (2)$$

din care rezultă că este esenţială suprafaţa prezentată de cele două feţe ale aripioarei. Pentru ţeava fabricată la Griro S.A. (D =59, d =25, d_a =24, d_1 =20, h =17, δ_p =2,5, l =9000, l_e =8650, p =2,5, b =0,38; toate dimensiunile în mm), rezultă φ = 24 (aripioară înaltă).

(*) *continuarea articolului din Revista de Chimie, nr. 3, 1995*

Ing. DANIELA LAVRIC, dr. ing. GHEORGHE SOARE, .ing. VASILE LAVRIC, prof. dr. ing. OVIDIU MUNTEAN şi prof. dr. ing. EMIL DANCIU, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

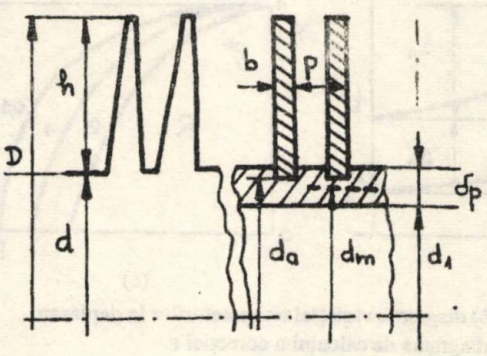


Fig. 2. Detalii constructive ale țevii cu aripioare elicoidale înalte

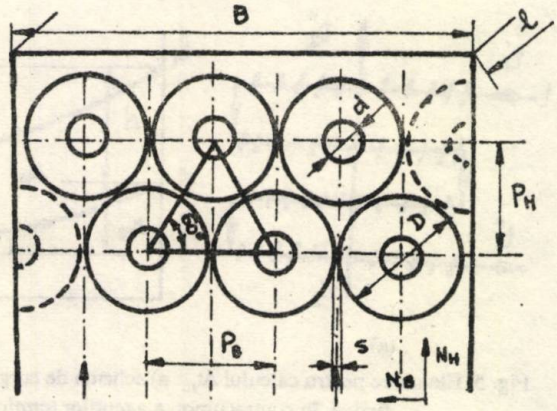


Fig. 3. Secțiune transversală printr-o baterie de schimbătoare cu țevi cu aripioare elicoidale încastrate, așezate decalat

Geometria bateriei (modulului, secției) de țevi cu aripioare elicoidale

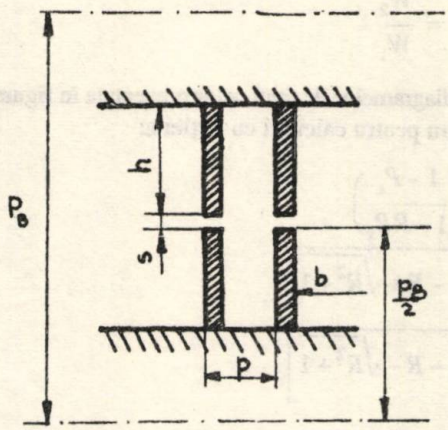


Fig. 4. Detalii privind circulația aerului prin secțiunea minimă

În figura 3 este redată o secțiune transversală printr-o baterie de țevi cu aripioare elicoidale încastrate, tip Griro S.A., așezate decalat.

Lățimea efectivă a bateriei poate fi calculată utilizând relația:

$$B = N_B p_B + 0,5\,(p_B + s) \tag{3}$$

Secțiunea de arie minimă, S_m, prin care trece aerul printr-un strat orizontal de țevi (printre țevi și aripioare, fig. 4) este:

$$S_m = Bl - N_B\left(dl + 2hb\frac{l_e}{p}\right) \tag{4}$$

Dimensionarea termică și geometrică a schimbătorului de căldură cu țevi cu aripioare

Preocupări majore pentru dimensionarea schimbătoarelor de căldură cu suprafețe extinse au apărut după 1960. Briggs, Young, Ward au fost printre primii care au publicat rezultate importante în acest scop (11, 23, 43, 48, 49, 56).

Calculul mediei logaritmice și a diferențelor de temperatură

Pentru calculul mediei logaritmice *a* diferențelor de temperatură (Δ_m), se consideră o circulație încrucișată a agenților termici: prin țevi, orizontal, curge fluidul tehnologic (lichide, gaze, vapori de răcit sau condensat), iar printre țevi și aripioare, vertical, curge aerul de răcire, suflat, de regulă, ascendent, de ventilatoare montate sub schimbător (așezate, de obicei, în poziție orizontală, fig. 5a).

Se calculează, întâi, o medie logaritmică a diferențelor de temperatură, considerându-se o deplasare fictivă în contracurent (fig. 5b), cunoscându-se t'_1, t'_2, t''_1, și aproximându-se t''_2.

$$\Delta_{m,cc} = \frac{\Delta' - \Delta''}{\ln\frac{\Delta'}{\Delta''}} = \frac{t'_1 - t''_2 - (t''_1 - t'_2)}{\ln\frac{t'_1 - t''_2}{t''_1 - t'_2}} \tag{5}$$

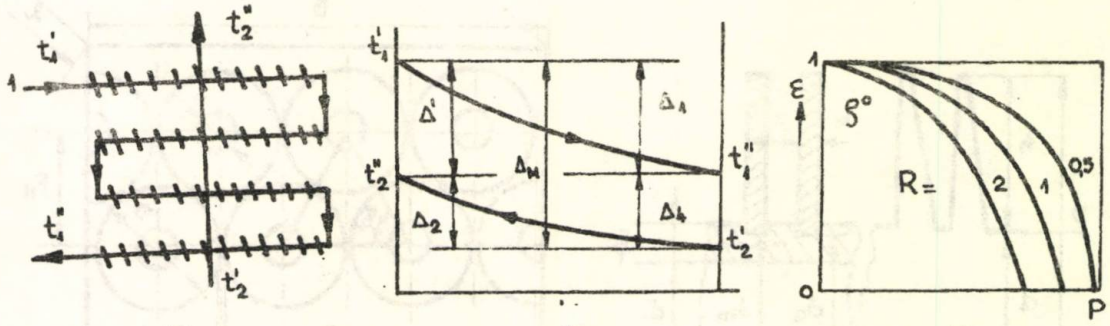


Fig. 5. Elemente pentru calculul Δt_m: *a*) schema de curgere; *b*) diagrama variației temperaturilor la deplasare fictivă, în contracurent, a agenților termici; *c*) diagrama de calculul a corecției ε

Se calculează corecția ε , în funcție de numărul de treceri ale fluidului tehnologic, ρ^0, prin țevi, de parametrii P și R dați de:

$$P = \frac{\Delta_2}{\Delta_M} = \frac{t_2'' - t_2'}{t_1' - t_2'} \tag{6}$$

$$R = \frac{\Delta_1}{\Delta_2} = \frac{t_1' - t_1''}{t_2'' - t_2'} = \frac{W_2}{W_1}$$

Calculul se poate realiza algebric sau grafic, conform diagramelor de tipul celor prezentate în figura 5c. Poate fi utilizată și relația propusă de Taborek și Kern pentru calculul corecției ε:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{R^2+1}}{R-1} \frac{\ln\left(\frac{1-P_x}{1-RP_x}\right)}{\ln\left[\frac{\frac{2}{P_x}-1-R+\sqrt{R^2+1}}{\frac{2}{P_x}-1-R-\sqrt{R^2+1}}\right]} \tag{7}$$

în care P_x se poate exprima în funcție de ρ^0, P și R :

$$P_x = \frac{1-\left(\frac{RP-1}{P-1}\right)^{\frac{1}{\rho^0}}}{R-\left(\frac{RP-1}{P-1}\right)^{\frac{1}{\rho^0}}} \tag{8}$$

Dacă factorul R este egal cu unitatea, ecuația (7) devine nedeterminată și se aplică soluția alternativă:

$$\varepsilon = \frac{P_x \frac{\sqrt{R^2+1}}{1-P_x}}{\ln\left[\frac{\frac{2}{P_x}-1-R+\sqrt{R^2+1}}{\frac{2}{P_x}-1-R-\sqrt{R^2+1}}\right]} \tag{9}$$

cu

$$P_x = \frac{1}{\rho^0\left(\frac{1}{P}-1\right)+1} \tag{10}$$

Media corectată va fi:

$$\Delta_m = \varepsilon\,\Delta_{m,cc} \tag{11}$$

Se calculează și temperaturile medii ale agenților termici (1) și (2), în conformitate cu ecuațiile:

$$t_{m1} = 0,5\,(t_1' + t_1'')$$
$$t_{m2} = t_{m1} - \Delta_m' \tag{12}$$

Coeficientul total de transfer termic, k_e, raportat la aria extinsă, A_e, într-un schimbător cu țevi cu aripioare

Ținându-se seama de geometria țevii cu aripioare, de staționaritatea procesului de transfer termic și de faptul că întreg debitul termic, Q, necesar a fi disipat din fluidul tehnologic (1) în aerul (2) suflat de ventilatoare, trece prin toate rezistențele termice care intervin, (fig. 6), se definesc o serie de temperaturi intermediare și k_e.

Deoarece aria suprafeței de transfer termic la interior (aceeași pentru convecție și conducție prin depuneri) este net diferită de cea de la exteriorul țevii, se scrie:

$$Q = W_1\Delta_1 = W_2\Delta_2 = \alpha_1 A_1 (t_{m_1} - t_{r_1}) = \frac{1}{r_1} A_1 (t_{r_1} - t_{p_1}) = \frac{\lambda_p}{\delta_p} A_m (t_{p_1} - t_{p_2}) = \tag{13}$$
$$= \frac{1}{r_c} A_e (t_{p_2} - t_c) = \frac{1}{r_a} A_e (t_c - t_a) = \frac{1}{r_2} A_e (t_a - t_{r_2}) = \alpha_2 A_e (t_{r_2} - t_{m_2}) = k_e A_e \Delta_m' = k_1 A_1 \Delta_m'$$

Acest șir de egalități poate fi adus ca șir al rapoartelor egale dintre diferențele de temperatură și rezistențele respective raportate toate la aria extinsă A_e, după cum urmează:

$$\frac{Q}{A_e} = \frac{t_{m_1} - t_{r_1}}{\frac{AA_e}{\alpha_1 A_1 A}} = \frac{t_{r_1} - t_{p_1}}{\frac{r_1 AA_e}{A_1 A}} = \frac{t_{p_1} - t_{p_2}}{\frac{\delta_p AA_e}{\lambda_p A_m A}} = \frac{t_{p_2} - t_c}{r_c} = \frac{t_c - t_a}{r_a} = \frac{t_a - t_{r_2}}{r_2} = \alpha_2 (t_{r_2} - t_{m_2}) \tag{14}$$

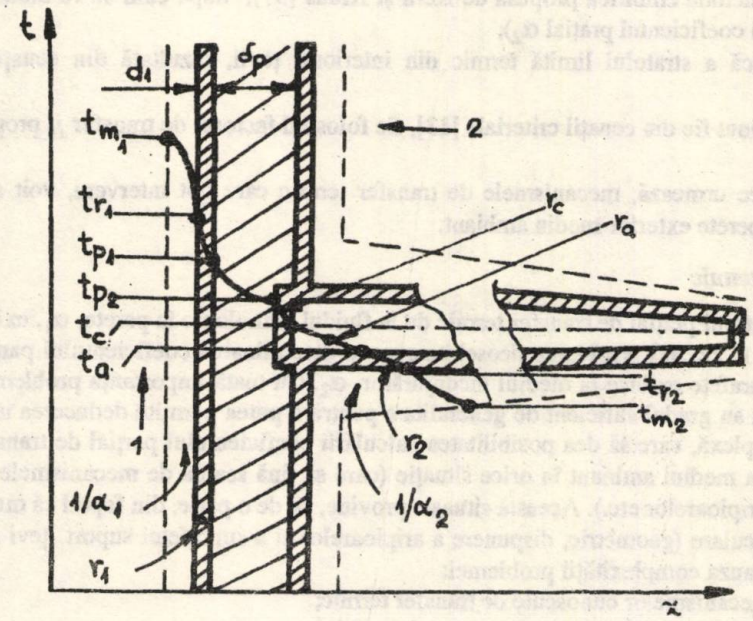


Fig. 6. Diagrama distribuției radiale a temperaturii la o țeavă cu aripioare încastrate

Raportând suma numărătorilor la suma numitorilor, şi deoarece $A_e/A=\varphi$, se obţine:

$$\frac{Q}{A_e}=\frac{t_{m_1}-t_{m_2}}{\left[\left(\frac{1}{\alpha_1}+r_1\right)\frac{d}{d_1}+\frac{\lambda_p}{\delta_p}\frac{d}{d_m}\right]\varphi+r_c+r_a+r_2+\frac{1}{\alpha_2}}=k_e\Delta t_m \tag{15}$$

Se ajunge, deci, la definiţia coeficientului total de transfer termic raportat la aria A_e:

$$\frac{1}{k_e}=\left[\left(\frac{1}{\alpha_1}+r_1\right)\frac{d}{d_1}+\frac{\lambda_p}{\delta_p}\frac{d}{d_m}\right]\varphi+r_c+r_a+r_2+\frac{1}{\alpha_2} \tag{16}$$

Raportarea la aria A_1, calculată cu diametrul interior d_1, conduce la:

$$\frac{1}{k_1}=\frac{AA_1}{k_eA_eA}=\frac{d_1}{k_e\varphi d}=\frac{1}{\alpha_1}+r_1+\frac{\delta_p}{\lambda_p}\frac{d_1}{d_m}+\left(r_c+r_a+r_2+\frac{1}{\alpha_2}\right)\frac{1}{\varphi}\frac{d_1}{d} \tag{17}$$

Din egalitatea $k_eA_e=kA$ rezultă, de asemenea:

$$\frac{1}{k}=\frac{1}{k_e\varphi}=\left(\frac{1}{\alpha_1}+r_1\right)\frac{d}{d_1}+\frac{\delta_p}{\lambda_p}\frac{d}{d_m}+\left(r_c+r_a+r_2+\frac{1}{\alpha_2}\right)\frac{1}{\varphi} \tag{18}$$

relaţie care evidenţiază efectul extinderii suprafeţei înspre aer, adică înspre fluidul cu coeficient praţial de transfer termic mic. Astfel, dacă $\varphi=24$ (ţevi cu aripioare încastrate, înalte, fabricate în ţară) şi k_e=10W/m^{2}K, rezultă k_1=240W/m^{2}K şi, deci, intensificarea importantă a transferului termic pe calea extinderii suprafeţei.

În componenţa coeficientului k_e intră rezistenţele:

r_1- $\in$ [2, 6] $\cdot 10^{-4}$ m^{2}K/W, după natura fluidului tehnologic şi tendinţa acestuia de a depune cruste pe pereţii interiori ai ţevilor;

r_2- aproximată, de regulă, cu valoarea 4 $\cdot 10^{-4}$ m^{2}K/W (praf şi oxid de aluminiu), raportată la suprafaţa extinsă;

r_c- se aproximează sau se determină experimental, după tehnologia de depunere a aripioarelor : (în cazul aripioarelor încastrate se recomandă valoarea $5\cdot 10^{-3}$ m^{2}K/W, care este raportată la suprafaţa extinsă);

$\frac{\lambda_p}{\delta_p}$ - depinde de natura oţelului ţevii de bază (λ_p) şi de grosimea peretelui acesteia (δ_p);

r_a - se calculează fie folosind ecuaţii şi funcţii Bessel, considerând aripioara drept coroană circulară de grosime constantă, fie prin metoda empirică propusă de Kern şi Kraus [57], după cum se va arăta în continuare (în calcul intervine şi coeficientul praţial α_2);

α_1^{-1} - rezistenţa specifică a stratului limită termic din interiorul ţevii, rezultată din ecuaţiile criteriale corespunzătoare;

α_2^{-1} - rezultă din α_2 obţinut fie din ecuaţii criteriale [13], fie folosind factorul de transfer j_h propus de Chilton şi Colburn [7].

Se vor urmări, în cele ce urmează, mecanismele de transfer termic care pot interveni, voit sau accidental, în transferul termic perete exterior-mediu ambiant.

Coeficienţii parţiali de transfer termic

Pentru calculul coeficientului praţial de transfer termic de la fluidul tehnologic la perete, α_1, există numeroase relaţii criteriale[5, 11, 22, 38]. Probleme deosebite apar la determinarea coeficientului parţial de transfer de căldură de la suprafeţe extinse la mediul înconjurător, α_2. Cu toată importanţa problemei, studiile efectuate până acum nu au gradul suficient de generalitate pentru a putea permite deducerea unei ecuaţii criteriale, oricât de complexă, care să dea posibilitatea calculării coeficientului parţial de transfer termic de la suprafaţa extinsă la mediul ambiant în orice situaţie (care să ţină seama de mecanismele de transport, forma şi dispunerea aripioarelor etc.). Această situaşie provine, pe de o parte, din faptul că multe lucrări se ocupă de cazuri particulare (geometrie, dispunere a aripioarelor şi a suprafeţei suport -ţevi sau plăci), iar pe de altă parte, din cauza complexităţii problemei:

- suprapunerea tuturor mecanismelor cunoscute de transfer termic;
- modificările determinate în stratul limită de prezenţa aripioarelor;

- profilul complex de temperatură în aripioară;
- modificarea radială a coeficientului de transfer pe suprafața aripioarei;
- intercondiționările dintre aripioare.

În general, la temperaturi moderate, transferul termic radiant este neglijat [39, 40] deoarece, pe de o parte, are o pondere mică, iar pe de altă parte, din cauza naturii sale nelineare, care introduce dificultăți deosebite în analiză.

Investigații recente [9, 35, 41] țin cont de mecanismul radiant al transferului termic de la suprafața extinsă, cel puțin în cazul răcirii în convecție naturală.

Convecția naturală reprezintă un mecanism atractiv de răcire pentru dispozitivele de gabarite mici (piese electronice de putere) cu nivel redus de putere disipată, deoarece permite evitarea problemelor legate de consumul sporit de energie la ventilatoare și pompe. Evaluarea transferului de căldură prin convecție naturală este importantă, însă, și în cazul opririi accidentale a ventilatoarelor și/sau pompelor. Studiile arată că mecanismul radiant poate fi neglijat numai în cazul în care transferul termic convectiv este foarte mare și temperatura suprafeței este moderată.

Neuniformitatea câmpului de temperatură în aripioară, ca o consecință a transferului termic convectiv neuniform pe suprafața aripioarelor, a fost pusă în evidență experimental sau tratată analitic [4, 5, 8, 18, 30, 42-45]. S-a arătat că, datorită numărului mare de factori care influențează transferul termic (configurația și conductivitatea termică a materialului aripioarei, caracteristicile curgerii, natura fluidului), distribuția coeficientului de transfer termic pe suprafața aripioarei este departe de a fi uniformă. Aceste investigații au considerat variația coeficientului de transfer termic, α_2, exprimată fie printr-o funcție putere [42, 44, 45], fie printr-o funcție liniară [43], obținându-se o bună concordanță cu măsurătorile experimentale. Mulți autori au preferat prezentarea rezultatelor sub forma unor diagrame [5-7, 12, 15, 17, 46].

Atât diagramele, cât și relațiile criteriale, sunt specifice pentru anumite geometrii și condiții de curgere. În tabelul 4 sunt prezentate relații criteriale pentru calculul coeficientului de transfer termic prin convecție de la suprafețe extinse la aer.

Tabelul 4

RELAȚII CRITERIALE PENTRU CALCULUL COEFICIENTULUI PARȚIAL DE TRANSFER TERMIC DE LA SUPRAFEȚE EXTINSE LA AER (ÎN CONVECȚIE FORȚATĂ SAU NATURALĂ)

Relația criterială	Tip aripioare	Observații	Referința
$Nu = 0{,}022\ Re^{0,8}$	longitudinale exterioare	-o țeavă, lungimea caracteristică = diametrul echivalent hidraulic.	6
$Nu = 0{,}0295\ Re^{0,9}$	longitudinale exterioare	-fascicul de țevi, lungimea caracteristică = diametrul echivalent hidraulic	
$Nu = 0{,}02\ Re^{0,8}$	longitudinale exterioare	-fascicul de țevi, lungimea caracteristică = diametrul echivalent hidraulic	8
$Nu = 0,045 Re^{0,8} \left(\frac{a}{b}\right)^{-0,2}$	longitudinale perforate	*a*-distanța dintre fante, m *b*-lățimea fantei, m	
$Nu = 7,39 \left(\frac{\lambda}{100}\right)^{0,106} (RePr)^{0,26} \left(\frac{d_{ech}}{L}\right)^{0,2}$	interioare, ca în fig. 1.1.10 f	*L*-lungimea nervurii în direcția de curgere	6
$Nu = 0,364 Re^{0,68} \sqrt[3]{Pr} \left(\frac{D}{d_e}\right)^{0,45} \left(\frac{\delta}{D}\right)^{0,3}$	transversale, elicoidale, joase și înalte	d_{ech}-lungimea caracteristică	23
$Nu = 0,224 Re^{0,662} Pr^{0,33} \left(\frac{p_H - d_e}{d_e}\right)^{0,11} \left(\frac{p_b - d_e}{d_e}\right)^{-0,15} \left(\frac{1 - n\delta}{nh}\right)^{-0,25}$	transversale, elicoidale	p_H-pas transversal între țevi p_B-pas longitudinal între țevi *n*-numărul de aripioare pe unitatea de lungime	24
$Nu = 0,14 \left(\frac{p_b - d_e}{S_2' - d_e}\right)^{0,4} Re^{0,65}$	transversale, elicoidale	d_e-lungimea caracteristică S_2'-pas diagonal $S_2' = \sqrt{\left(\frac{p_b}{2}\right)^2 + p_H^2}$	27
$Nu = 0,1507 Re^{0,667} \sqrt[3]{Pr} \left(\frac{p-\delta}{h}\right)^{0,164} \left(\frac{p-\delta}{\delta}\right)^{0,075}$	transversale, elicoidale înalte		

continuare tabel 4

Relaţia criterială	Tip aripioare	Observaţii	Referinţa
$Nu = 0,137 Re^{0,718} Pr^{\frac{1}{3}} \left(\frac{p-\delta}{h}\right)^{0,296}$	transversale, elicoidale joase		11
$Nu = 0,134 Re^{0,681} Pr^{\frac{1}{3}} \left(\frac{p-\delta}{h}\right)^{0,2} \left(\frac{p-\delta}{\delta}\right)^{0,1134}$	transversale, elicoidale joase şi înalte	d_e -lungimea caracteristică	
$j = 0,391\, Re^{-0,547}$	transversale, elicoidale	d_e -lungimea caracteristică 160<Re<400 spaţiul dintre ţevi-neşicanat	31
$j = 0,322\, Re^{-0,547}$	transversale, elicoidale	d_e -lungimea caracteristică 400<Re<1600 spaţiul dintre ţevi-neşicanat	
$j = 0,413\, Re^{-0,593}$	transversale, elicoidale	d_e -lungimea caracteristică 160<Re<1600 spaţiul dintre ţevi cu şicane în formă de T	
$Nu = K \cdot Re^{0,625} \varphi^{-0,375} Pr^{\frac{1}{3}}$	transversale, elicoidale înalte	$5<\varphi<12$; d_e-lungime caracteristică; K=0.45 ţevi decalate, K=0.3 ţevi nedecalate	13
$Nu = C\left(\frac{d_e}{p}\right)^{-0,34} \left(\frac{h}{p}\right)^{-0,14} Re^{n} Pr^{0,4}$	transversale, elicoidale	d_e -lungimea caracteristică fascicule decalate c=0.116, n=0.72 fascicule nedecalate c=0.25, n=0.65	14
$Nu = 0,586\, Pr^{0,33} [0,057\, Re]^{0,7-0,0118\phi}$	transversale		29
$Nu = 0,000437 \left(\frac{\delta}{d}\right)^{-2,6} \left(\frac{l'}{d}\right)^{-0,15} Re^{2,21 \left(\frac{\delta}{d}\right)^{0,55} \left(\frac{l'}{d}\right)^{-0,02}}$	conducte rectangulare cu suprafeţe întrerupte	$Re \le Re_{lim}$ $Re_{lim} = 3960 \left(\frac{\delta}{d}\right)^{0,35} \left(\frac{l'}{d}\right)^{0,42}$ $0,65 < \frac{l'}{d} < 3,24$	37
$Nu = 0,00723 \left(\frac{\delta}{d}\right)^{-1,6} \left(\frac{l'}{d}\right)^{-0,9} Re^{1,2 \left(\frac{\delta}{d}\right)^{0,34} \left(\frac{l'}{d}\right)^{-0,15}}$	conducte rectangulare cu suprafeţe întrerupte	$Re \ge Re_{lim}$ d-diametru hidraulic redus $0,058 < \frac{\delta}{d} < 0,113$; $\frac{h}{L} = 7:1$	
$Nu = 0,201 \left(GrPr \frac{\delta}{d_e}\right)^{\frac{1}{3}}$	transversale, circulare înalte	convecţie naturală	47
$Nu = 0,0944 Re^{0,647} Pr^{\frac{1}{3}}$	plăci cu aripioare	lungimea caracteristică = diametrul echivalent	58
$Nu_r = \frac{\bar{\alpha} r}{\lambda} = \frac{Ra_r^*}{\psi \phi_1} \left\{1 - \exp\left[-\psi \phi_2 \left(\frac{0,5}{Ra_r^*}\right)^{0,75}\right]\right\}$	plăci discrete, aşezate decalat pe o placă de bază	convecţie naturală (*)	9

(*) în ecuaţia (21), Ψ se calculează în conformitate cu ecuaţia:

$$\psi = 24 \frac{1 - 0,483 \exp\left(-\frac{0,085}{a}\right)}{\{(1+a)[1+[1-\exp(-1,66a)][12,926 a^{0,5} \exp(VS) - 0,61]]\}^3}$$

valorile numerice pentru constante putînd fi găsite în [12].

Rezistența termică la contactul aripioară-perete

Una din ipotezele des utilizate la analiza transferului termic de la suprafețe extinse este cea de contact perfect între aripioare și suprafața suport. În realitate, ipoteza este valabilă doar pentru aripioarele turnate. În cazul aripioarelor atașate suprafeței suport printr-un procedeu oarecare (încastrare, extrudere, sudare), rugozitatea suprafeței împiedică realizarea unui contact foarte bun, cu excepția unor zone discrete[41]. În plus, performanțele sistemului se deteriorează continuu din cauza dilatărilor diferite, care relaxează contactul aripioară-suprafață suport [48]. Ipoteza contactului perfect duce la o supraevaluare a transferului termic cu peste 10% [48, 49].

Problema rezistenței de contact este abordată într-o serie de lucrări prin prisma unei multitudini de factori (de natură mecanică, termică, topografică), ce influențează transferul termic în zona de contact. Interdependența dintre acești factori face imposibilă exprimarea matematică a problemei; au fost investigate însă modele simplificate ale contactului de la interfața aripioară-suprafață suport [50, 51] care, însă, nu s-au dovedit aplicabile pentru sisteme de interes practic.

Un studiu teoretic mai apropiat de realitate, privind influența rezistenței de contact asupra transferului termic la suprafețe extinse, este prezentat de Manzoor [41], care consideră căldura totală, ce trece prin interfața de contact, ca o combinație a conducției în zonele de contact și a conducției, convecției și radiației prin interstițiile adiacente acestora. Soluționarea, cu ajutorul metodelor numerice, a modelului matematic, pentru mai multe cazuri, a arătat că o scădere a zonei reale de contact perete-aripioară la 10% din aria aparentă de contact duce la o micșorare neglijabilă a factorului de intensificare (definit ca raportul dintre debitul termic transferat prin suprafața extinsă și cel transferat prin suprafața neextinsă). Deci, ipoteza de contact perfect s-a dovedit a fi valabilă până la o arie de contact de 10% din cea virtuală.

De asemenea, s-a arătat că reducerea grosimii aripioarei, la bază, are o influență mult mai mare asupra factorului de intensificare decât un contact imperfect. Astfel, reducerea cu 10% a grosimii bazei aripioarei, care produce micșorarea suprafeței cu 5%, reduce factorul de intensificare cu peste 25% .

În cazul aripioarelor sudate, s-a constatat că reducerea lungimii de penetrare a materialului sudurii sub aripioară are o influență considerabilă asupra performanțelor termice ale sistemului, accentuată atunci când materialul de sudură are conductivitate termică mică.

Eficiența aripioarei

Influența cantitativă a gradientului de temperatură dezvoltat în lungul aripioarelor se exprimă cu ajutorul eficienței aripioarelor.

Debitul caloric transmis de o suprafață extinsă, a cărei extindere are eficiența η_a, este dat de relația:

$$Q = \alpha \eta_a A \Delta t \tag{19}$$

Deși eficiența este un parametru important în modelul matematic al schimbătoarelor de căldură cu suprafață extinsă, literatura consacrată domeniului este săracă, datorită dificultăților deosebite în abordarea teoretică a problemei. Eficiența aripioarei, η_a, este definită ca:

$$\eta_a = \frac{\text{debit termic disipat de o aripioară reală}}{\text{debit termic disipat de o aripioară ideală}} = \frac{\iint_A \alpha (t - t_2)\, dA}{\alpha (t_{p2} - t_2) A} \tag{20}$$

Se înțelege prin aripioară ideală, o aripioară care ar avea, în orice punct, temperatura t_{p2}. Obținerea unei relații de calcul din ecuația de definiție, presupune cunoașterea profilului de temperatură pe suprafața aripioarelor. În majoritatea lucrărilor, profilul de temperatură a fost obținut prin soluționarea analitică a ecuației locale de conservare a energiei termice, considerând următoarele ipoteze simplificatoare:

-conductivitate termică constantă;

-contact perfect aripioară-suprafață suport;

-transfer de căldură convectiv caracterizat de coeficient de transfer termic constant;

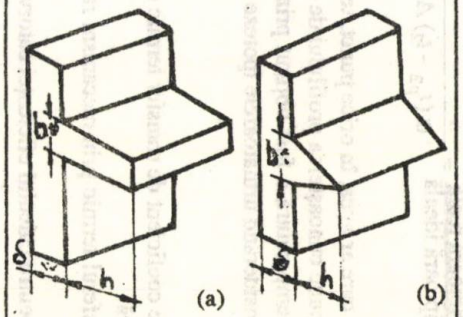
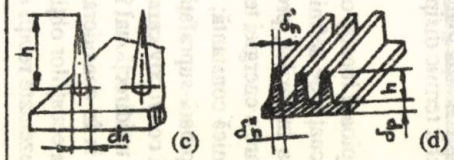
-transfer conductiv unidirecțional în aripioară.

În cazul în care se ia în considerare și transferul termic prin mecanism radiant [52], este posibilă doar rezolvarea numerică a ecuațiilor obținute.

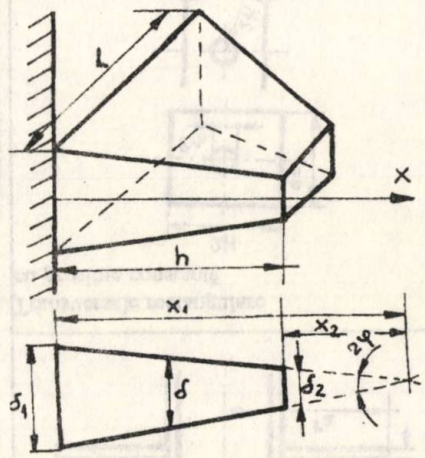
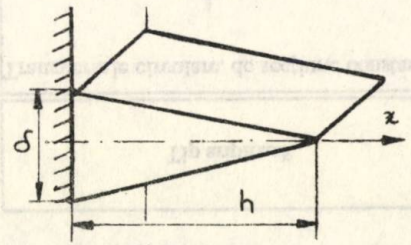
În tabelul 5 sunt prezentate relații analitice pentru calculul eficienței câtorva tipuri de aripioare.

Tabelul 5

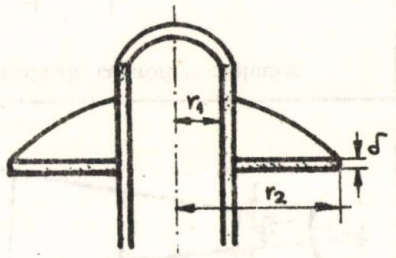
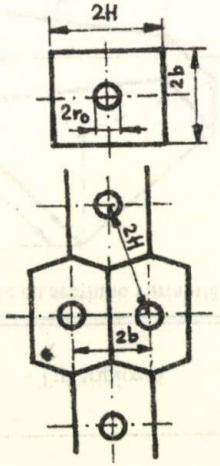
RELAȚII CALCULUL EFICIENȚEI UNOR EXTINDERI DE SUPRAFAȚĂ

Tip aripioară	Ecuația de conservare a energiei	Condiții limită	Eficiența aripioarei	Observații	Bibliografie
Drepte cu secțiune constantă sau variabilă  (a) (b)  (c) (d)	$\frac{d^2v}{dx^2} - m^2v = 0$	$x=0;\ v=v_p$ $x=h;\ \frac{dv}{dx} = 0$	$\eta_a = \frac{\tanh\ (mh)}{mh}$ $\eta_a = \frac{1}{\sqrt{Bi}} \frac{2\left[\theta_p^{(n+2)} + (n+2)\ (1-\theta_p)\ N\theta_p^{(n+1)} - 1\right]}{(n+2)\ \theta_p^{(n+2)}}$ $\eta_a = \frac{sh(mh) + \frac{\alpha}{m\lambda}\left[1 - ch(mh)\right]}{mh\left[ch(mh) + \frac{\alpha}{m\lambda} sh(mh)\right]}$	$m = \sqrt{\frac{\alpha P}{\lambda A}}$ a) $m = \sqrt{\frac{2\alpha}{\lambda\delta}}$ b) $m = \sqrt{\frac{4\alpha}{\lambda d}}$ c) $\delta = \frac{3\delta'' + \delta'}{4}$ d) $\delta = \frac{9}{8} d_1$ $\theta_p = \frac{v_p}{v_a}$; $N = \frac{QW}{\alpha_p v_p} = \frac{Q_{gW}}{a v_p^{(n+1)}}$;	6, 53 44,
		$x=0;\ v=v_p$ $x=h;$ $-\lambda\frac{dv}{dx} = \alpha v$	$\eta_a = \frac{1 + [th(\sigma^*/2)]^{-1}}{1 + R[th(R\sigma^*/2)]^{-1}}$ $\eta_a = \frac{1}{\sqrt{Bi}}\left[\frac{2}{(n+2)\ \theta_p^{(n+2)}}\theta_p^{(n+2)} - (n+2)\ N\theta_p^{(n+2)} + \right.$ $\left. + (n+2)\ N\theta_p^{(n+1)} - 1 + \frac{(n+2)\ Bi}{2\theta_p^n})^{0,5}\right]$	a) $W = \frac{\delta}{2}$; b) $W = \frac{A}{P}$; $Bi = \frac{\alpha_p W}{\lambda}$ $\sigma^* = \frac{\alpha A}{W_{min}}$; $\beta = \frac{2\alpha\lambda\delta L}{(W)^2}$ $R = \sqrt{1 + \frac{4}{\beta}}$ $\alpha = av^n;\ n \neq 2$	53, 54, 44

continuare tabel 5

Tip aripioară	Ecuația de conservare a energiei	Condiții limită	Eficiența aripioarei	Observații	Bibliografie
Longitudinale cu secțiune variabilă 	$\frac{d^2v}{dz^2} + \frac{1}{z}\frac{dv}{dz} - \frac{v}{z} = 0$	$x=0;\ v=v_p$ $x=x_2;\ \frac{dv}{dx} = 0$	$2\eta_a \sin\varphi \sqrt{z_1} = \frac{I_1(2\sqrt{z_1})K_1(2\sqrt{z_2}) - I_1(2\sqrt{z_2})K_1(2\sqrt{z_1})}{I_0(2\sqrt{z_1})K_1(2\sqrt{z_2}) + I_1(2\sqrt{z_2})K_0(2\sqrt{z_1})}$	$z = \frac{\alpha z}{\lambda \sin\varphi}$ I_0, I_1-funcții Bessel de speța I, ordin 0, respectiv K_0, K_1-funcții Bessel de speța a IIa, ordin 0, respectiv I.	55
Longitudinale, cu profil triunghiular 	$\frac{d^2v}{dz^2} + \frac{1}{z}\frac{dv}{dz} - \frac{v}{z} = 0$	$x=0;\ v=v_p$ $x=h;\ \frac{dv}{dx} = 0$	$\eta_a = \frac{I_1(2mh)}{mI_0(2mh)}$	I_0, I_1-funcții Bessel de speța I ordin 0, respectiv I $m = \sqrt{\frac{2\alpha}{\lambda\delta}}$	55

continuare tabel 5

Tip aripioară	Ecuaţia de conservare a energiei	Condiţii limită	Eficienţa aripioarei	Observaţii	Bibliografie
Transversale circulare, de secţiune constantă 	$\frac{d^2v}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{dv}{dr}-m^2v=0$	$r=r_1;\ v=v_p$ $r=r_2;\ \frac{dv}{dr}=0$	$\eta_a=\frac{2r_1}{m(r_2^2-r_1^2)}$ $=\frac{I_1(mr_2)K_1(mr_1)-I_1(mr_1)K_1(mr_2)}{I_0(mr_1)K_1(mr_2)+I_1(mr_2)K_0(mr_1)}$ sau $\eta_a=\frac{\tanh\ (mh')}{mh'}$	$m=\sqrt{\frac{2\alpha}{\lambda\delta}}$ $h'=(r_2-r_1)\left(1+0,35\ln\frac{r_2}{r_1}\right)$	55 6
Transversale rectangulare cu grosime constantă 	$\frac{\partial^2v}{\partial x^2}+\frac{\partial^2v}{\partial y^2}-m^2v=0$	$x=r;\ v=v_p$ $y=r;\ v=v_p$ $x=a;\ \frac{\partial v}{\partial x}=0$ $y=b;\ \frac{\partial v}{\partial y}=0$	$\eta_a=\frac{\tanh\ [m(a-r)]\tanh\ [m(b-r)]}{m^2(a-r)(b-r)}$ sau $\eta_a=\frac{\tanh\ (mh')}{mh'}$ $h'=h(1+0,35\ln\rho_m)$ $\rho_m=1,28\frac{b}{r}\sqrt{\frac{a}{b}-0,2}$ $\rho_m=1,27\frac{b}{r}\sqrt{\frac{H}{b}-0,3}$ $h=r(\rho_m-1)$	Pentru ţevi cu secţiune eliptică, r se înlocuieşte cu $R_E=\frac{5}{8}a'+\frac{3}{8}b'$ a', b'-semiaxe pentru a ţine cont de căldura cedată la vîrful nervurii, h se măreţte cu $\delta/2$. În cazul nervurilor continue, se atribuie fiecărei ţevi o anumită suprafaţă, dreptunghiulară în cazul distribuţiei în coridor, hexagonală în cazul dispoziţiei în eşichier.	6

Valoarea numerică a eficienței aripioarelor depinde de :
- configurația geometrică;
- dimensiunile aripioarei;
- natura materialului aripioarei;
- coeficientul pațial de transfer termic de la aripioară la aer.

Eficacitatea aripioarelor circulare se poate calcula utilizând relația [57]:

$$\eta_a = \frac{3(1+r_2\alpha_2)}{3(1+r_2\alpha_2)+C_a\alpha_2} \tag{21}$$

în care, C_a înglobează constantele geometrice ale aripioarei :

$$C_a = \frac{(D-d_r)^2}{2\lambda_a b}\sqrt{\frac{D}{d_r}} \tag{22}$$

Pierderea de presiune la curgerea unui fluid peste o suprafață nervurată

Datorită interdependenței dintre intensitatea transferului termic și viteza de circulație a aerului, una dintre problemele, ce apar la dimensionarea schimbătoarelor de căldură cu suprafețe extinse, o constituie cea a căderilor de presiune, care determină mărimea puterii consumate de pompe și/sau ventilatoare.

Pentru cele mai multe schimbătoare de căldură, pierderea de presiune la curgerea fluidului de o parte a suprafeței de schimb poate fi calculată utilizând relația [46] :

$$\Delta p = \frac{w_1^2}{2}\rho_1\left[(K_c+1-\phi^2)+2\left(\frac{v_2}{v_1}-1\right)+f\frac{A}{A_e}\frac{v_m}{v_1}-(1-\phi^2-K_e)\frac{v_2}{v_1}\right] \tag{23}$$

La curgerea unui curent perpendicular pe un fascicul de țevi, influența intrării și ieșirii din suprafața de schimb de căldură este cuprinsă în coeficientul de rezistență și ecuația (23) ia, pentru K_c=K_e=0, forma:

$$\Delta p = \frac{w_1^2}{2}\rho_1\left[(1+\phi^2)\left(\frac{v_2}{v_1}-1\right)+f\frac{A}{A_e}\frac{v_m}{v_1}\right] \tag{24}$$

Efectele de intrare-ieșire au o pondere mică în valoarea căderii de presiune, care scade cu creșterea numărului Reynolds [32, 50]. În acest caz, termenul din ecuația (24) care reprezintă rezistența de frecare poate fi scris cu ajutorul relației Fanning :

$$\Delta p_1 = 4f\frac{l}{d_{ech}}\rho\frac{w^2}{2} \tag{25}$$

Se obține, deci, pentru factorul de frecare, f, relația [7] :

$$f = \frac{\Delta p_1}{2\rho w^2}\frac{d_{ech}}{l} \tag{26}$$

Cele mai multe lucrări prezintă variația factorului de frecare, pentru geometriile studiate, funcție de numărul Reynolds, sub formă grafică [4, 7, 11, 12, 37, 46, 50].

Datorită modificării structurii curgerii, indusă de prezența aripioarelor, coeficientul de frecare nu este constant pe suprafața acestora [30] și depinde de unghiul de așezare a aripioarelor față de direcția de curgere [32, 46], ca și de poziția în fascicul (de numărul rândului [50, 56]).

S-a încercat corelarea datelor experimentale, astfel încât să se țină seama de influența factorilor geometrici asupra structurii curgerii (deci, asupra coeficientului de frecare):
- pas longitudinal;
- pas transversal;
- distanța dintre aripioare;
- înălțimea aripioarelor;
- diametrul țevii suport.

În tabelul 6 sunt prezentate relații de calcul pentru coeficientul de frecare la curgerea aerului peste suprafețe extinse.

Tabelul 6

RELAȚII PENTRU CALCULUL DE FRECARE LA CURGEREA AERULUI PESTE SUPRAFEȚE NERVURATE

Nr. crt	Relația de calcul	Tip aripioară	Observații	Referința
1.	$\frac{f}{2} = 0,256Re^{-0,264}\left(\frac{d}{D}\right)^{-0.377}\left(\frac{p-\delta}{d_e}\right)^{-0,396}$	transversale, elicoidale	d_e - lungimea caracteristică $100 < Re < 2 \cdot 10^4$	23
2.	$\frac{f}{2} = 0,96Re^{-0.145}\left(\frac{P_b}{P_H}\right)^{0,6}\left(\frac{d_{ech}}{P_H}\right)^{0,4}\left(\frac{\eta_p}{\eta}\right)^{0,14}$	transversale, elicoidale	d_{ech} - lungimea caracteristică $100 < Re < 2 \cdot 10^4$	51
3.	$Eu = 3,96Re^{-0,31}\left(\frac{P_H - d_e}{d_e}\right)^{0,14}\left(\frac{p_b - d_e}{d_e}\right)^{-0,18}\left(\frac{p-\delta}{h}\right)^{-0,2}$	transversale, elicoidale	d_{ech} - lungimea echivalentă	24
4.	$Eu = 18,93n_R Re^{-0,316}\left(\frac{d_e}{p_H}\right)^{0,927}\left(\frac{P_H}{p_b}\right)^{0,515}$	transversale, elicoidale	n_R - numărul de rânduri	56
5.	$f = 0,032Re^{-0,028}$	transversale, elicoidale	d_e- lungime caracteristică; spațiul dintre țevi: nesicanant $160 < Re < 1600$	31
6.	$f = 0,238Re^{-0,095}$	transversale, elicoidale	d_e- lungime caracteristică; spațiul dintre țevi: cu șicane în T $160 < Re < 1600$	31
7.	$f' = \frac{108}{Re^*} + 0,088$	aciculare de formă rombică	$\frac{D^*}{2} = \frac{p_H p_b - \frac{wL}{2}}{\sqrt{w^2 + L^2}}$ $Re^* = \frac{\rho w D^*}{\eta}$ $\gamma = 45°$	50
8.	$f' = \frac{97}{Re^*} + 0,12$	aciculare de formă rombică	$f' = \frac{\frac{\Delta p_{rind}}{p_H} D^*}{\frac{1}{2}\rho W^2_{max}}$ $\gamma = 90°$	50
9.	$\xi = \frac{127}{Re^*} + 0,9$	aciculare de formă rombică	(*) ,(**) $\frac{p_H}{D^*} < 1.35$	50

continuare tabel 6

Nr. crt	Relaţia de calcul	Tip aripioară	Observaţii	Referinţa
10.	$\xi = \frac{88}{Re^*} + 0,7$	aciculare de formă rombică	(*) ,(**) $\frac{p_H}{D^*} > 1.35$	50
11.	$\xi = \frac{155}{Re^*} + 0,82$	aciculare de formă rombică	(*) ,(**) $\frac{p_H}{D^*} < 1.35$	50
12.	$\xi = \frac{98}{Re^*} + 0,72$	aciculare de formă rombică	(**),(***) $\frac{p_H}{D^*} > 1.35$	50
13.	$f = 1,05\left(\frac{\delta}{d}\right)^{-1,05}\left(\frac{l'}{d}\right)Re^{-0,277\left(\frac{l'}{d}\right)^{0,064}\left(\frac{\delta}{d}\right)^{-0,285}}$	conducte rectangulare, cu suprafeţe întrerupte	(****) $Re \le Re_{lim}$	37
14.	$f = 8Re^{-0,3}$	plăci cu aripioare	lingimea caracteristică = diametrul echivalent	58
15.	$f = 0,131\left(\frac{\delta}{d}\right)^{-0,44}\left(\frac{l'}{d}\right)^{-0,234}Re^{-0,0042\left(\frac{l'}{d}\right)^{0,39}\left(\frac{\delta}{d}\right)^{-1,25}}$	conducte rectangulare, cu suprafeţe întrerupte	(****) $Re \ge Re_{lim}$	37

$$A_{min} = (p_H - w)$$

(*) $\frac{p_b}{w} = 0.8666\frac{p_H}{w}$ (**) $\xi = \frac{\Delta p_{rind}}{\frac{1}{2}\rho w_{max}^2}$ (***) $\frac{p_b}{w} = \frac{p_H}{w}$

$$\gamma = 90^0 \quad Re < 500$$

(****) $Re_{lim} = 44\delta\left(\frac{\delta}{d}\right)^{-0.653}\left(\frac{l'}{d}\right)^{0.09}$ $0.058 < \frac{\delta}{d} < 0.113$

$0.65 < \frac{l'}{d} < 3.24$ $\frac{h}{p} = 7/1$

Concluzii

În prima parte a acestei lucrări, se prezintă o sinteză a literaturii consacrată problemelor legate de circulaţia aerului şi transferul termic în schimbătoare de căldură cu aripioare. După evidenţierea avantajelor răcirii cu aer în comparaţie cu răcirea cu apă şi trecerea în revistă a tipurilor de extinderi de suprafaţă utilizate, sunt prezentate modelul fizic şi modelul matematic complet al schimbătorului de căldură cu ţevi cu aripioare, precum şi relaţii criteriale pentru calculul coeficientului paţial de transfer termic de partea aerului, α_2, corelaţii pentru calculul eficienţei aripioarei, η_a şi a factorului de frecare, *f*.

O atenţie particulară s-a acordat influenţei pe care rezistenţa termică de contact o are asupra performanţei schimbătorului de căldură.

Aspectele prezentate permit dimensionarea corectă, din punct de vedere tehnologic, a acestui tip de schimbătoare de căldură.

Modul în care pot fi utilizate informaţiile de sinteză prezentate în acest articol va fi detaliat într-o lucrare ulterioară.

Notaţii

A-suprafaţa ţevii lise, m^2;
suprafaţa totală de schimb de căldură, m^2;
A_1-suprafaţa interioară a ţevii, m^2;
secţiunea liberă de curgere între nervuri, m^2;
A_e-suprafaţa exterioară a ţevilor cu aripioare,(extinsă), m^2;
A_m-suprafaţa medie a ţevii, m^2;
b-grosimea medie a aripioarei, m;
Bi-criteriul Biot, $\alpha\, l/\lambda$;
c_1-căldură specifică medie, la presiune constantă, J/kgK;
D-diametrul la vârful aripioarelor, m;
D_v-diametrul secţiunii carcasei ventilatorului, m;
d-diametrul ţevii suport, m;
d_1-diametrul interior al ţevilor, m;
d_{ech}-diametrul echivalent, m;
d_r-diametrul la baza aripioarei, m;
F-factor de corecţie pentru diferenţa de temperatură;
f-factorul de frecare la trecerea aerului prin fasciculul de ţevi;
F_r-criteriul Froude, $Fr=gl_c/w^2$;
G_1-debit masic, kg/s;
g-acceleraţia gravitaţiei, m/s^2;
G_r-criteriul Grashoff, $Gr = gl_c^3\beta\Delta t_p\rho^2/\eta^2$;
h-înălţimea aripioarei, m;
j-factorul de transfer termic (Colburn);
k-coeficientul total de transfer termic raportat la suprafaţa lisă a ţevii, W/m^2K;
k_e-coeficientul total de transfer termic raportat la suprafaţa exterioară de transfer, W/m^2K;
k_1-coeficientul total de transfer termic raportat la suprafaţa interioară a ţevii, W/m^2K;
K_c-coeficientul pentru contracţia curentului la intare în suprafaţa nervurată;
K_e-coeficientul pentru expansiunea curentului la ieşirea din suprafaţa nervurată
l-lungime, m;
l_e-lungimea efectivă a ţevii, m;
N-număr de treceri;
n-număr de aripioare pe metru linear;
n_{tt}-numărul total de ţevi;
N_B-număr de ţevi pe orizontală într-o secţie;
N_H-număr de ţevi pe verticală într-o secţie;
N_p-număr de secţii legate în paralel;
N_s-număr de secţii legate în serie
Nu-criteriul Nusselt, $Nu = \alpha\, l_c/\lambda$;
p-pasul de dispunere a aripioarelor, m;
p-presiune, N/m^2;
p_B-pasul de aranjare a ţevilor într-un strat, m;
p_H-pasul de aranjare a straturilor, m;
P-putere, W;
P-factor (ecuaţia [6]);
P_x-factor (ecuaţiile [8] şi [10]);
P_r-criteriul Prandtl, $Pr = \eta\, c/\lambda$;
Q-debitul de căldură transmis în schimbător, W;
Q_c-debitul caloric transmis prin convecţie naturală sau prin condensare, W;
Q_g-debitul caloric cedat de gazele necondensabile, W;
R-factor definit de ecuaţia [6];
r-căldura latentă de condensare;
r_a-rezistenţa termică a aripioarelor raportată la aria suprafeţei exterioare de transfer termic, m^2K/W;
r_c-rezistenţa termică de contact raportată la aria suprafeţei exterioare de transfer termic, m^2K/W;
r_1-rezistenţa depunerilor de pe partea fluidului tehnologic, raportată la aria suprafeţei exterioare de transfer termic, m^2K/W;
r_2-rezistenţa depunerilor de partea aerului, raportată la aria suprafeţei exterioare de transfer termic, m^2K/W;

R_e-criteriul Reynolds, $Re=wl_c\rho/\eta$;
s-distanţa minimă dintre vârfurile aripioarelor, m;
t-temperatură , ^0C ;
w-viteză, m/s;
w_m-viteză masică, kg/m^2s;
W-echivalentul termic, W=Gc, W/K.

Caractere greceşti

α-coeficient parţial de transfer termic, W/m^2K;
β-coeficient de dilatare, K^{-1};
λ-conductivitate termică, W/mK;
δ-grosime, m;
Δ-diferenţă;
ϑ- $t-t_2$;
θ-$(t-t_2)/(t_a-t_2)$;
η-viscozitate, Pas;
η_a-eficienţa aripioarei;
η_p-randamentul pompei;
η_t-randamentul transmisie ventilatorului;
η_v-randamentul volumic;
υ-volumul specific, m^3/kg;
ρ-densitate;
φ-gradul de extindere a suprafeţei exterioare de transfer termic;
ϕ-raportul dintre secţiunea liberă de curgere între nervuri şi secţiunea liberă a canalului, în faţa sau în spatele suprafeţei.

Indici

1-fluidul tehnologic;
2-aer;
a-aripioară;
c-condens, contact, caracteristic;
e-exterior;
g-gaz;
m-mediu;
M-maxim;
l-laminar;
p-perete;
t-turbulent;
v-ventilator.

Indici superiori

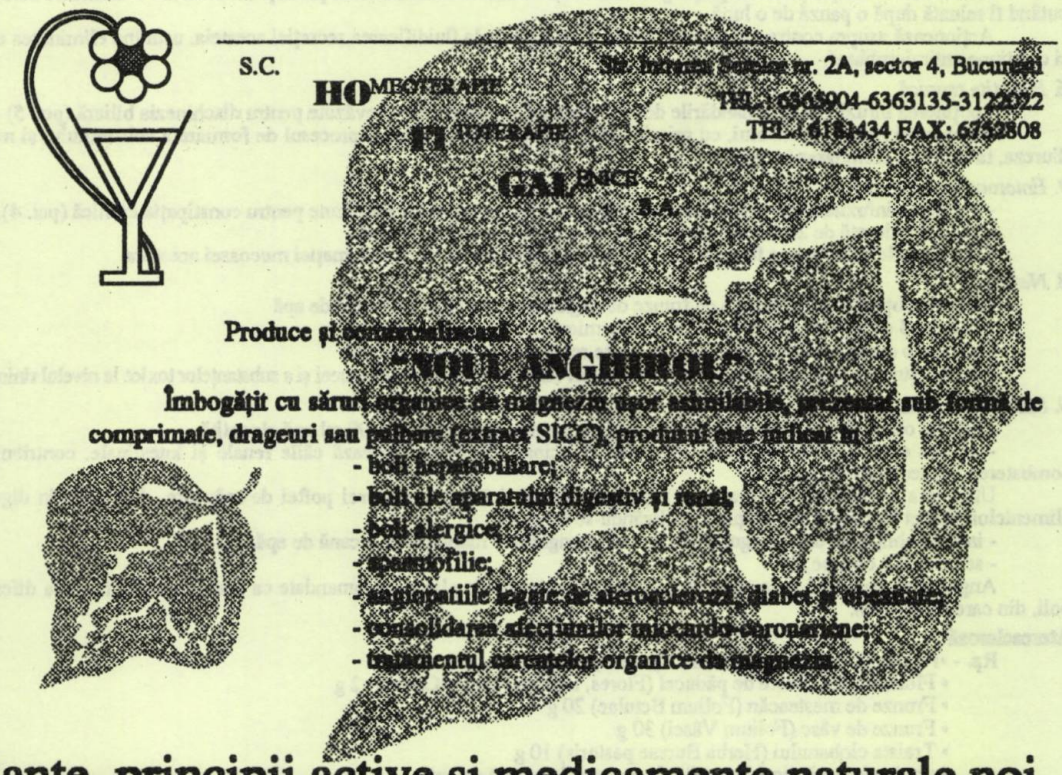
'intrare
"ieşire

Bibliografie

1. PANITSIDIS, H., GRESHAM, R. D. şi WEATWATER, J. W., Int. J. Heat Mass Transfer, **18**, 1975, p. 37
2. VICK, B. şi WELLS, R. G., Int. J. Heat Mass Transfer, **29**, 1980, p. 1881
3. DĂNILĂ, M. şi MUŞATESCU, V., Răcirea cu aer în industrie, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984
4. LOCKWOOD, F. C. şi MALILA, D., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. , **59**, 1937, p. 563
5. SABOYA, F. E. M. şi SPARROW, E. M., Int. J. Heat Mass Transfer, **19**, 1976, p. 41
6. POPA, B., THEIL, H. şi MĂDĂRĂŞAN, T., Schimbătoare de căldură industriale, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1977
7. KERN, D. Q., Process heat transfer, Mc Grow Hill, New York, 1950
8. TOLUBINSKY, V. I. şi ZOZULYA, N. V., Heat exchangers : design and theory sourcebook, Mc Grow Hill, New York, 1974
9. GUGLIELMINI, G., NANNEI, E. şi TANDA, G., Int. J. Heat Mass Transfer, **30**, 1987, p. 1941
10. WISNIAK, J. şi REINEL, C., The Can. J. Chem. Engng. , **50**, 1972, p. 136
11. BRIGGS, D. E. şi YOUNG, E. H., Chem. Engng. Prog. Symp. Ser. , **59**, 1963, p. 1
12. LONDON, A. L., KAYS, W. M. şi JOHNSON, D. W., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. , **74**, 1952, p. 1167
13. PERRY, R. H., Chemical Engineering Handbook, Mc Grow Hill, New York, 1973
14. PAVLOV, F. C., ROMANKOV, G. P. şi NOSKOV, A. A., Procese şi aparate în ingineria chimică. Exerciţii şi probleme, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981
15. SABOYA, F. E. M. şi SPARROW, E. M., J. Heat Transfer, **96**, 1974, p. 265

16. SPARROW, E. M. și CHASTAIN, S. R., Int. J. Heat Mass Transfer, **29**, 1986, p. 1185
17. SPARROW, E. M. și PRESTON, C. S., Int. J. Heat Mass Transfer, **29**, 1986, p. 831
18. HUGE, E. C., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. , **59**, 1937, p. 573
19. PIERSON, O. L., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. , **59**, 1937, p. 563
20. GRIMISON, E. D., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. , **60**, 1938, p. 382
21. JAMESON, S. L., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. , **67**, 1945, p. 643
22. SCHMIDT, T. E., Institute of Mechanical Engineering and Am. Soc. Mech. Engrs. , Proc. Sirc. on Heat Transfer, sec. II, Londra, 1950, p. 185
23. WARD, D. J., YOUNG, E. H., Chem. Engng. Proc. Symp. Ser. , **29**, 1959, p. 37
24. MIRCOVIC, Z., Heat exchangers : design and theory sourcebook, Mc Grow Hill, New York, 1974.
25. CHATILLON, M., Buletin du Centre de Recherches et d'essais de Chaton, **13**, 1965
26. VAMPOLA, J., Chem. Techn., **17**, Jg. Heft, 1, 1965
27. ZOZULIA, N. V., KALININ, B. L. și HAVIN, A. A., Teploenergetika, **6**, 1976
28. KROGER, D. C., Int. J. Heat Mass Transfer, **29**, 1986, p. 1119
29. SCHULENBERG, F. J., Chem. Ing. Tech., **37**, 1965, p. 799
30. ZHUKAUSKAS, A. A., VLINSKAS, R. V., ZINYAVICHYUS, F. V., I. C. E. , **28**, 1988, p. 527
31. IDEM, S. A., JUNG, C., GONZALEZ, G. J., GOLDSCHMIDT, V. W., Int. J. Heat Mass Transfer, **30**, 1987, p. 1733
32. LEE, Y. N., Int. J. Heat Mass Transfer, **29**, 1986, p. 1553
33. HILDING, W. E., COOGAN, C. H., Ier Symposium on Air Cooled Heat Exchangers. A. S. M. E. , New York, 1964, p. 57
34. HU, M. H. și CHANG, Y. P., J. Heat Transfer, **95**, 1973, p. 332
35. SPARROW, E. M. și VEMURI, S. B., Int. J. Heat Mass Transfer, **29**, 1986, p. 359
36. SPARROW, E. M., Int. J. Heat Mass Transfer, **34**, 1991, p. 589
37. DUBROVSKY, E. V., VASILIEV, V., Int. J. Heat Mass Transfer, **31**,1988, p. 807
38. BRATU, E. M., Operații unitare în ingineria chimică, Ed. Tehnică, București, 1985
39. DONOVAN, R. C. și ROHRER, W. M., J. Heat Transfer, **93**, 1971, p. 41
40. HAN, L. S., ASME Paper 60-WA-41, 1960
41. MANZOOR, M., Heat flow through extended surface heat exchangers, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg,1984
42. GARTNER, K. A. și CARNOVOS, T. C., J. Heat Transfer, **82**, 1960, p. 279
43. KULKARNI, M. V. și YOUNG, E. H., Chem. Eng. Progr. , **62**, 1966, p. 69
44. UNÄL, H. C., Int. J. Heat Mass Transfer, **30**, 1987, p. 1465
45. UNÄL, H. Y., Int. J. Heat Mass Transfer, **31**, 1988, p. 1483
46. KAYS, W. M. și LONDON, A. L., Hochleistungswarmeubertrager, Academie Verlag Berlin, 1973
47. DOBRINESCU, D., Procese de transfer termic și utilaje specifice, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983
48. YOUNG, E. H. și BRIGGS, D. E., Chem. Eng. Progress, **61**, 1965, p. 71
49. KULHARNI, M. V., YOUNG, E. H., Chem. Eng. Progress, **62**, 1966, p. 69
50. BARBER, J. R., Int. J. Heat Mass Transfer, **14**, 1971, p. 751
51. MIKIC, B. B., Int. J. Heat Mass Transfer, **17**, 1974, p. 205
52. SPARROW, E. M. și NIEWERTH, E. R., Int. J. Heat Mass Transfer, **11**, 1968, p. 377
53. ȘTEFĂNESCU, D. și LECA, A., Transfer de căldură și masă. Teorie și aplicații, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983
54. BOLLE, L., Int. J. Heat Mass Transfer, **19**, 1976, p. 443
55. ISACENKO, V. P., OSIPOVA, V. A. și SUKOMEL, A. S., Heat Transfer, Mir Moscow, 1977
56. ROBINSON, K. K. și BRIGGS, E. D., Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. , **62**, 1964, p. 10
57. KRAUS, D. Q. și KERN, A. D., Extended surface heat teansfer, Mc Grow Hill, New York, 1972
58. TINAUT, F. V., MELGAR, A. și RAHMAN ALI, A. M., Int. J. Heat Mass Transfer, **35**, 1992, p. 1659

ÎN ATENŢIA DUMNEAVOASTRĂ



Plante, principii active şi medicamente naturale noi

Anghinarea în tratamentele fitoterapeutice

Ca plantă medicinală, Anghinarea, datorită principiilor active conţinute, are o acţiune farmacologică caracterizată în principal prin:

- stimularea celulei hepatice;
- mărirea volumului de bilă şi evacuarea ei în intestin;
- metabolizarea colesterolului;
- îmbunătăţirea digestiei;
- eliminarea unor toxine din organism prin creşterea cantităţii de urină evacuată.

Ca urmare, conform literaturii de specialitate [1-10] este utilizată în realizarea a o serie de formule fitoterapeutice, care îşi aduc aportul în tratarea diferitelor boli.

1. Ateroscleroză

- infuzie obţinută din 1 lingură de frunze de anginare mărunţită, la 500 ml apă.
- se bea o cană dimineaţa pe stomacul gol, după care se stă culcat 30 minute pe partea dreaptă. Restul de lichid se împarte în două jumătăţi care se beau cu 30 min înaintea meselor principale de prânz şi seară. La nevoie se poate îndulci cu miere.
- Contribuie la menţinerea elasticităţii pereţilor arterelor prin aportul adus la eliminarea grăsimilor, colesterolului şi uneori a calciului.

2. Ciroza hepatică

a) - infuzie obţinută din 2 linguriţe de frunze de anghinare mărunţite, la 300 ml apă clocotită după care se lasă 30 min acoperită, în repaus, se strecoară şi se îndulceşte la nevoie cu miere. Din 10 în 10 zile, cantitatea de frunze mărunţite pentru infuzie, se măreşte la 4 şi 5 linguriţe.

- se bea fracţionat de 3 ori pe zi, înaintea meselor principale, recomandându-se a se sta 30 min culcat pe partea dreaptă.

b) - tinctură farmaceutică din frunze de anghinare

- se iau câte 20 picături, de 3 ori pe zi, înaintea meselor principale.

Contribuie la combaterea insuficienţei hepatice şi la menţinerea în funcţiune a celulelor ficatului. Cura are o durată de 20-30 zile şi se poate relua după o pauză de o lună.

3. Colecistită

- obţinerea infuziei şi recomandările de utilizare sunt similare celor prevăzute pentru ciroza hepatică fără însă a se mări din 10 în 10 zile cantitatea de frunze folosite la infuzie.

Acţionează asupra inflamaţiei vezicii biliare calmând durerile şi având în acelaşi timp un caracter antimicrobian.

4. Constipaţia cronică

- infuzie obţinută din 1 linguriţă de frunze de anghinare mărunţite la o cană de apă. Se beau 2-3 căni pe zi, înaintea meselor principale. Participă activ în combaterea constipaţiilor datorate unor disfuncţii organice, în special în cazul afecţiunilor hepatice.

5. Dischinezie biliară

- infuzie obținută din 1 lingură de frunze mărunțite de anghinare, la 500 ml apă
- se bea o cană dimineața pe stomacul gol la nevoie îndulcită cu miere și apoi se stă culcat pe partea dreaptă timp de 30 min.

Restul de infuzie porționat în părți egale se bea cu 30 min înaintea meselor principale. Cura are o durată de 20-30 zile, putând fi reluată după o pauză de o lună.

Acționează asupra contracției vezicii biliare și contribuie la fluidificarea secreției acesteia, ușurând eliminarea ei. Are și o acțiune antimicrobiană.

6. Hepatita cronică

- obținerea infuziei și recomandările de utilizare sunt similare celor prevăzute pentru dischinezia biliară (pct. 5)

Stimulează funcțiile ficatului, cu prioritate funcția antitoxică, reglează procesul de formare a colsterolului și mărește diureza, favorizând eliminarea toxinelor.

7. Enterocolita cronică

- obținerea infuziei și recomandările de utilizare sunt similare celor prevăzute pentru constipația cronică (pct. 4).

Cura are o durată de 20-30 zile putându-se relua după o pauză de o lună.

Contribuie la combaterea fermentațiilor intestinale și la ameliorarea inflamației mucoasei acestora.

8. Nefrită

- infuzia obținută din 1 lingură de frunze de anghinare mărunțite, la o cană de apă
- se beau 3 căni pe zi, îndulcite la nevoie cu miere.

Cura are o durată de 20-30 zile, care se poate relua după o lună de pauză.

Îndeplinește funcția de antiinflamator și decongestiv renal, mărind eliminarea ureei și a substanțelor toxice la nivelul rinichiului.

9. Sindrom atro-renal

- infuzie obținută din 2 linguriță de frunze de anghinare mărunțite, la 300 ml apă clocotită.
- se bea câte 100 ml după cele trei mese principale. Decongestionează căile renale și intestinale, contribuind la combaterea fermentației intestinale.

Utilizarea anghinarei poate avea o acțiune benefică și în tratarea lipsei poftei de mâncare, dificultăți în digerarea alimentelor, diabet și mâncărimi ale pielii, utilizându-se formula:

- infuzie obținută din 1 linguriță de frunze de anghinare mărunțite la o cană de apă.
- se beau 2-3 căni pe zi.

Anghinarea participă și la compunerea unor amestecuri de plante, recomandate ca ceaiuri pentru tratarea diferitelor boli, din care enumerăm:

Ateroscleroză

Rp. - •Frunze de anghinare (Folium Cynarae), 20 g
- Flori, frunze, fructe de păducel (Flores, Folium Fructus Crategi) 2 g
- Frunze de mesteacăn (Folium Betulae) 20 g
- Frunze de vâsc (Folium Vâsci) 30 g
- Traista ciobanului (Herba Bursae pastoris) 10 g

- infuzia obținută din 1 linguriță de amestec la o cană de apă.
- Se beau 2 căni pe zi, dimineața și seara.

Dischinezie biliară

Rp. - • Frunze de anghinare (Folium Cynarae), 30 g
- Flori coada șoricelului (Flores Millefoli) 40 g
- Rostopască (Herba Chelidoni) 20 g
- Mentă (Herba menthae) 10 g

- infuzie obținută din 1 linguriță de amestec la o cană de apă
- se beau 2 căni pe zi, dimineața și seara.

Rp. - •Frunze de anghinare (Folium Cynarae) 25 g
- Flori de mușețel (Flores Chamomillae) 20 g
- Rostopască (Herba Chelidoni) 5 g

- infuzie obținută din 1 linguriță de amestec la o cană de apă
- se bea câte o jumătate de cană, dimineața pe stomacul gol și seara înainte de culcare.

Uremie

Rp. - • Frunze de anghinare (Folium Cynarae) 30 g
- Coada calului (Herba Equiseti) 30 g
- Frunze de mesteacăn (Folium Betulae) 20 g
- Fructe de măceș (Fructus Cynobasti) 10 g
- Rădăcină de pătrunjel (Radix Petroselini) 10 g

- infuzie obținută din 1 lingură amestec la o cană de apă
- se beau 2-3 căni pe zi, după mesele principale.

Rp. - • Frunze de anghinare (Folium Cynarae) 5 g
- Frunze de urzică (Folium Urticae) 15 g
- Mătase de porumb (Stegmata Maydis) 40 g
- Frunze de mesteacăn (Folium Betulae) 20 g
- Turiță mare (Herba Agrimoniae) 20 g

- infuzie obținută din 1 linguriță amestec la o cană de apă.
- se beau 2-3 căni pe zi.

Bibliografie

1. VALNET, Y., "Tratamentul bolilor prin legume, fructe și cereale", Ed. Garamond, București, 1994
2. MOCANU, S., "Farmacia naturii "Ed. Militară", București, 1993
3. DUMITRU, E. și DUMITRU, R., "Terapia naturistă", Ed. Științifică, București, 1993
4. CRACIUN, F., ALEXAN, M. și ALEXAN, C., "Ghidul plantelor medicinale uzuale" Ed. Recoop, București, 1988
5. GEICULESCU, V., "Bioterapia", Ed. Științifică și Enciclopedică, București 1986
6. BUJAR, O. și ALEXAN, M., "Plante medicinale și aromatice de la A la Z, Ed. Recoop, București, 1984
7. RADU, A. și ANDRONESCU, E., "Vademecum fitoterapeutic" Ed. Medicală", 1984
8. CONSTANTINESCU, C. și HAȚIEGANU, M., "Plante medicinale" Ed. Medicală, 1979
9. PEIULESCU, M. și POPESCU, H., "Plante medicinale în terapia modernă", Ed. Ceres 1978
10. BEGNINI, R.,"Pianti medicinali, farmacologia e terapia" vol. II Inverno de la Befa, Milano, 1964

LILIANA MANEA

DRAGOŞ SCUREI

Noi sisteme analitice de caracterizare a produselor cosmetice finite

I. Identificarea cromatografică, în loţiuni de uz cosmetic, a glicozizilor fenolici proveniţi din extractul de muguri de plop

C.Z.: 544. 844

The possibilities to check the stability of the natural active principles in plant extracts-based cosmetic products are often limited, due to the low concentration of the bioactive compounds, as well as to the complex matrices generated especially by the presence of the essential oils.

The present work led to a new analytical system, which allows the qualitative determination of phenol glicosides in cosmetic lotions containing a hydroalcoholic extract from Gemmae Populi: the method is original and consists of repeated liquid-liquid extractions followed by the separation of the individual active compounds by thin-layer, unidimensional, double-elution adsorption chromatography (stationary phase: Kieselgel 60; mobile phases: benzene, respectively benzene: anhydrous diethyl ether: glacial acetic acid: methyl alcohol = 85:5:9:0,5).

The selective identification of phenol glicosides and flavones in commercial cosmetic lotions containing the Gemmae Populi extract was achieved by the parallel use of two dyeing reagents (vanillin/phosphoric acid, respectively aqueous ferric chloride 5%).

Printre principiile active de origine vegetală utilizate pe scară largă în produsele cosmetice se numără şi extractul hidroalcoolic din mugurii de plop negru (Gemmae Populi), ale cărui proprietăţi cicatrizante, astringente, antiseptice şi calmante se datorează conţinutului în glicozizi fenolici derivaţi atât de la o serie de acizi fenol-carboxilici (salicilic, protocatehic, galic şi cafeic), cât şi de la fenil-alcooli (saligenol); pe lângă aceştia, extractul mai conţine oxiflavone (crisină şi tectocrisină), un ulei volatil bogat în α-cariofilen şi sesquiterpene, alături de rezine şi saponozide [1,2].

Deoarece eficienţa preparatelor cosmetice pe bază de extracte vegetale este condiţionată de stabilitatea în timp, în cadrul recepturii, a componentelor bioactive de origine naturală, prezenţa acestora în produsul finit trebuie verificată periodic, cel puţin până la expirarea termenului de garanţie.

Metodele de analiză a principalelor clase de compuşi din extractele vegetale au fost deja puse la punct în urma lucrărilor efectuate, pe plan mondial, în ultimele decenii: astfel, identificarea glicozizilor fenolici în extractul de muguri de plop se realizează cel mai bine prin cromatografie în strat subţire, alegerea unui sistem adecvat de separare permiţând punerea în evidenţă a peste 10 componenţi individuali [3,4].

Transpunerea directă a metodelor cromatografice la loţiunile cosmetice este însă ineficientă, datorită concentraţiei reduse (maxim 5%) a principiilor active în extractul vegetal iniţial, care, la rândul său, este înglobat în produsul finit în proporţie de numai 2-3%; în plus, materiile prime introduse în loţiuni (în special alte extracte vegetale şi compoziţiile de parfumare) creează o matrice complexă care duce la interferenţe, iar eventualele separări preliminare sunt deranjate, în mare măsură, de emulgatorii prezenţi în probă.

Chim. DRAGOŞ SCUREI, Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti

Ca urmare, scopul acestei lucrări a constat în elaborarea unui procedeu analitic nou, care să permită separarea şi identificarea, prin cromatografie în strat subţire calitativă [5,6,7], a glicozizilor fenolici din loţiuni cosmetice de tip "After Shave", formulate pe baza extractelor vegetale de muguri de plop şi gălbenele.

Partea experimentală

Concentrarea loţiunii şi a fracţiunilor izolate s-a realizat cu ajutorul unui evaporator rotativ pelicular tip ROTAVAPOR - EL, produs de firma Büchi.

Efectuarea hidrolizei acide a glicozizilor

Se introduc probele (conform figurii 1) în baloane de 100 cm^3, cu şlif; se adaugă 20 cm^3 apă distilată şi 1 cm^3 acid clorhidric 36,5%.

Se adaptează baloanele la refrigerente ascendente răcite cu aer şi se refluxează conţinutul timp de 3 h pe baia de apă la fierbere.

Separarea şi identificarea derivaţilor fenolici prin cromatografie unidimensională dublă în strat subţire

* faze mobile:

- pentru prima eluţie: benzen;
- pentru a doua eluţie: benzen: eter etilic anhidru: acid acetic glacial: alcool metilic = 85:5:9:0,5 (v/v).

* fază staţionară: Kieselgel 60 F_{254} (plăci gata preparate, produse de firma Merck - cod 5729).

* prepararea şi utilizarea reactivului vanilină/acid fosforic: se dizolvă 0,22 g vanilină (producător Loba Feinchemie) în 14 cm^3 alcool etilic absolut, apoi se adaugă 8 cm^3 acid fosforic 89% P.A. (producător Loba Feinchemie - Austranal).

După stropire, placa se lasă circa 25 min la temperatura camerei şi apoi se ţine 10-15 min într-o etuvă-termostat cu circulaţie de aer, preîncălzită la 120°C.

Rezultate şi discuţii

Izolarea derivaţilor fenolici din produsul cosmetic a impus efectuarea unor separări preliminare; acestea, realizate în special prin extracţii lichid-lichid, au fost mult îngreunate de existenţa, în receptură, a extractului de gălbenele (Calendula Officinalis), bogat în saponine cu o mare capacitate de emulsionare. Ca urmare a fost necesară verificarea mai multor scheme de lucru, varianta optimă fiind redată în figura 1.

Fracţiunile astfel obţinute (probele 3 şi 4) au fost apoi cromatografiate comparativ cu extractul din muguri de plop ca atare (proba 1) şi hidrolizat în mediu acid (proba 2), perfecţionarea sistemului de eluţie fiind posibilă numai după testarea mai multor faze mobile cu aplicabilitate generală în separarea acizilor fenol-carboxilici:

- faza staţionară: Kieselgel 60 F_{254} (Merck);
- faze mobile:

I - metil - etil - cetonă; II - benzen; III - benzen : acetat de etil = 90:10 (v/v); IV - benzen: alcool metilic:acid acetic glacial = 90:16:8; V - amestecuri de benzen: eter etilic anhidru: acid acetic glacial: alcool metilic, cu polaritate variabilă, în următoarele rapoarte de volume:

1 - 60:30:9:0,5; *2* - 70:20:9:0,5; *3* - 80:10:9:0,5; *4* - 85:5:9:0,5.

Cele 8 variante de sisteme cromatografice au demonstrat că eluenţii utilizaţi sunt eficienţi numai pentru caracterizarea extractului iniţial, în cazul produsului cosmetic rezultatele devenind nesatisfăcătoare datorită interferenţelor dintre compuşii de tip fenolic şi unele clase de substanţe (alcooli, fenoli şi aldehide) provenite din compoziţia de parfumare.

Din acest motiv a fost necesară înlăturarea în cât mai mare măsură a compuşilor odoranţi, ceea ce s-a realizat atât prin evaporarea avansată a loţiunii în cadrul schemei de separare preliminară (fig. 1), cât şi prin optimizarea unui sistem cromatografic de adsorbţie în strat subţire, cu developare multiplă.

Eficacitatea procedeului a fost testată iniţial prin eluţie bidimensională, combinarea fazelor mobile II (benzen) pentru prima direcţie şi V.4 (benzen:eter etilic anhidru: acid acetic glacial: alcool metilic = 85:5:9:0,5 v/v) pentru direcţia a doua constituind cea mai bună variantă de separare a componentelor prezente în extractul de muguri de plop (fig. 2) şi în produsul cosmetic finit.

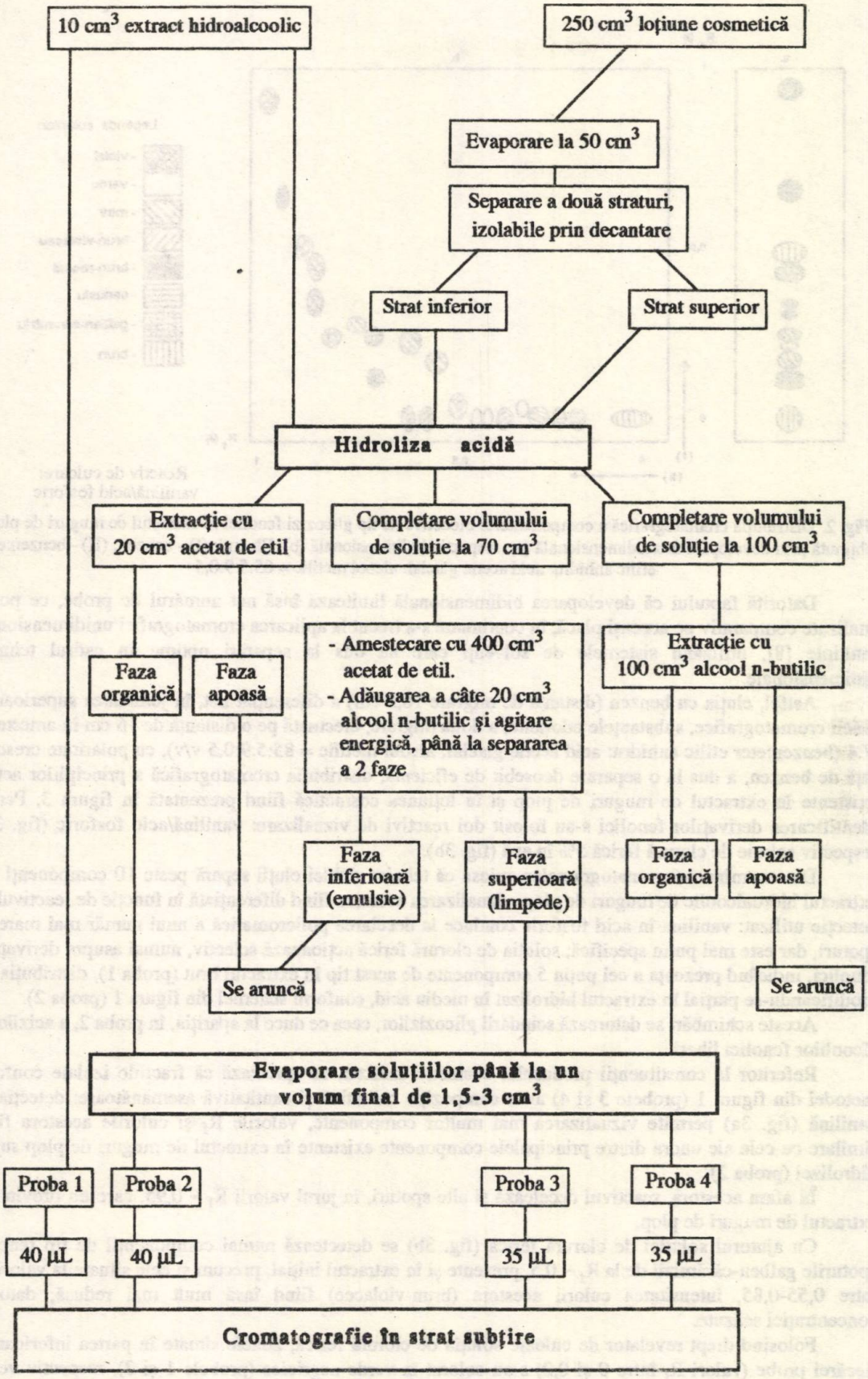


Fig. 1. Schema analitică de separare şi identificare a glicozizilor fenolici din loţiuni de uz cosmetic

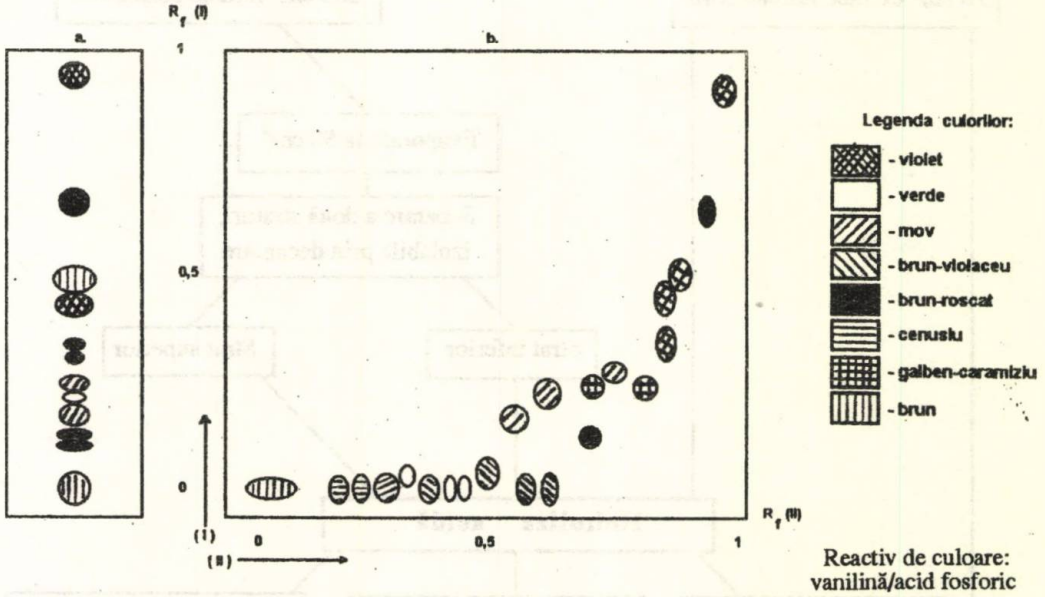


Fig. 2. Distribuţia cromatografică a componentelor bioactive de tip glicozizi fenolici în extractul de muguri de plop, obţinută prin developare monodimensională (a), respectiv bidimensională (b). Eluenţi: (I) - benzen; (II) - benzen:eter etilic anhidru: acid acetic glacial: alcool metilic = 85:5:9:0,5

Datorită faptului că developarea bidimensională limitează însă net numărul de probe, ce pot fi analizate comparativ pe aceeaşi placă, în continuare s-a trecut la aplicarea cromatografiei unidimensionale multiple [8], utilizând sistemele de solvenţi care au dus la separări optime în cadrul tehnicii bidimensionale.

Astfel, eluţia cu benzen (distanţa de migrare 16,5 cm) a diferenţiat net, în jumătatea superioară a plăcii cromatografice, substanţele odorante; a doua migrare, efectuată pe o distanţă de 16 cm în amestecul V.4 (benzen:eter etilic anhidru: acid acetic glacial: alcool metilic = 85:5:9:0,5 v/v), cu polaritate crescută faţă de benzen, a dus la o separare deosebit de eficientă, distribuţia cromatografică a principiilor active existente în extractul de muguri de plop şi în loţiunea cosmetică fiind prezentată în figura 3. Pentru identificarea derivaţilor fenolici s-au folosit doi reactivi de vizualizare: vanilină/acid fosforic (fig. 3a), respectiv soluţie de clorură ferică 5% în apă (fig. 3b).

Din examinarea cromatogramelor, reiese că tehnica dublei eluţii separă peste 10 componenţi din extractul hidroalcoolic de muguri de plop, vizualizarea acestora fiind diferenţiată în funcţie de reactivul de detecţie utilizat: vanilina în acid fosforic conduce la decelarea policromatică a unui număr mai mare de spoturi, dar este mai puţin specifică; soluţia de clorură ferică acţionează selectiv, numai asupra derivaţilor fenolici, indicând prezenţa a cel puţin 5 componente de acest tip în extractul brut (proba 1), distribuţia lor modificându-se parţial în extractul hidrolizat în mediu acid, conform schemei din figura 1 (proba 2).

Aceste schimbări se datorează scindării glicozizilor, ceea ce duce la apariţia, în proba 2, a acizilor şi alcoolilor fenolici liberi.

Referitor la constituenţii produsului cosmetic analizat, se apreciază că fracţiile izolate conform metodei din figura 1 (probele 3 şi 4) au o compoziţie calitativă şi cantitativă asemănătoare: detecţia cu vanilină (fig. 3a) permite vizualizarea mai multor componente, valorile R_f şi culorile acestora fiind similare cu cele ale unora dintre principalele componente existente în extractul de muguri de plop supus hidrolizei (proba 2).

În afara acestora, reactivul decelează şi alte spoturi, în jurul valorii $R_f \sim 0,95$, care nu provin din extractul de muguri de plop.

Cu ajutorul soluţiei de clorură ferică (fig. 3b) se detectează numai componenţii de tip fenolic: spoturile galben-cărămizii de la $R_f \sim 0,5$, prezente şi în extractul iniţial, precum şi cele situate la valori R_f între 0,55-0,85, intensitatea culorii acestora (brun-violacee) fiind însă mult mai redusă, datorită concentraţiei scăzute.

Folosind drept revelator de culoare soluţia de clorură ferică, zonele situate în partea inferioară a fiecărei probe (valori R_f între 0 şi 0,2) s-au colorat în verde negricios (probele 1 şi 2), respectiv verde (probele 3 şi 4), ceea ce a pus în evidenţă prezenţa flavonelor, atât în extractul iniţial, cât şi în produsul cosmetic finit.

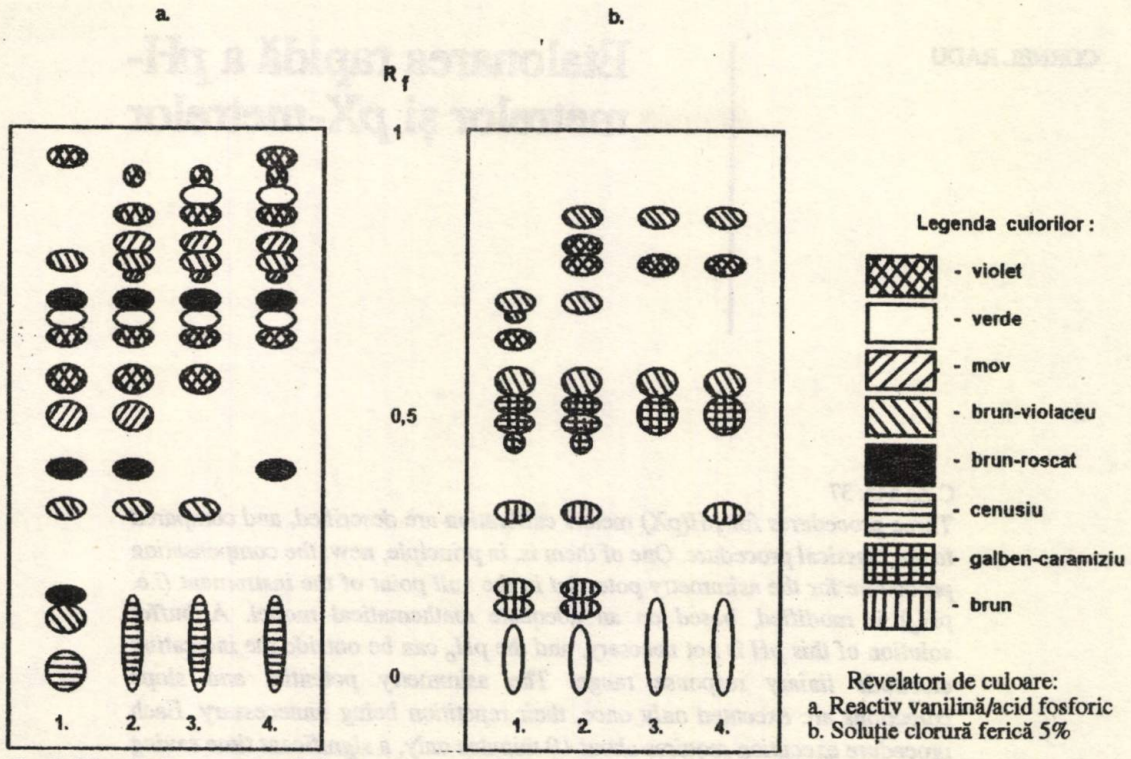


Fig. 3. Distribuția cromatografică a componentelor bioactive de tip glicozizi fenolici în extractul de muguri de plop (probele 1 și 2) și în loțiuni de uz cosmetic (probele 3 și 4). Tehnica de lucru: ascendentă, monodimensională, cu dublă eluție. Sisteme de developare: -benzen; benzen: eter etilic anhidru : acid acetic glacial : alcool metilic = 85 : 5 : 9:0,5.

Concluzii

Studiile efectuate au avut ca scop identificarea principiilor active de origine vegetală (glicozizi fenolici) în loțiunile cosmetice pe bază de extract hidroalcoolic din muguri de plop, acesta conținând peste 10 componenți majori dintre care cel puțin 5 sunt derivați de tip fenolic.

Caracterizarea analitică a compușilor bioactivi din preparatele cosmetice pe bază de extracte vegetale este însă dificilă, datorită concentrației reduse a principiilor active în produsul finit și mai ales ca urmare a matricelor deosebit de complexe, ceea ce necesită operații preliminare de îmbogățire și izolare a analitului.

Noutatea lucrărilor descrise în prezentul articol rezidă tocmai în elaborarea unei scheme de analiză care a permis decelarea glicozizilor fenolici în loțiuni cosmetice pe bază de extract hidroalcoolic din muguri de plop: în urma evaluării eficacității variantelor testate, s-a pus la punct o metodă originală care constă în concentrări preliminare și extracții lichid-lichid succesive, urmate de identificarea componentelor active prin cromatografia monodimensională în strat subțire a fracțiilor separate din produsul finit, comparativ cu extractul vegetal inițial, interferențele dintre derivații fenolici și constituenții compoziției de parfumare fiind înlăturate prin optimizarea fazelor mobile și aplicarea tehnicii de dublă eluție.

Utilizarea a două sisteme paralele de detecție a permis atât vizualizarea majorității componentelor din extractul de muguri de plopi cât și identificarea selectivă a glicozizilor fenolici și a flavonelor în produsul finit, metoda descrisă contribuind astfel la extinderea posibilităților de a verifica stabilitatea în timp a principiilor active din preparatele cosmetice pe bază de extracte vegetale.

Bibliografie

1. BOJOR, O. și ALEXAN, M., Plantele medicinale și aromatice de la A la Z, ed. a 2-a, RECOOP, București, 1983, p. 176
2. CONSTANTINESCU, D. G. și HAȚIEGANU - BURUIANĂ, E., Să ne cunoaștem plantele medicinale, proprietățile lor terapeutice și modul de folosire, Ed. Medicală, București, 1986, p. 114
3. MACEK, K., Pharmaceutical Applications of Thin-Layer and Paper Chromatography, Elsevier Publications Company, Amsterdam-London-New York, 1972, p. 597
4. STAHL, E., Dünnschicht-Chromatographie, Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1962, p. 396
5. POLLARD, F.H., McOMIE, J.F.W. și ELBEIH, I.I.M., J. Chem. Soc., 1951, p. 470
6. POLLARD, F.H., McOMIE, J.F.W. și STEWENS, H.M., J. Chem. Soc., 1951, p. 771
7. ELBEIH, I.I.M. și ABOU-ELNAGA, M.A., Anal. Chim. Acta, 17, 1957, p. 397
8. LITEANU, C. și GOCAN, S., Cromatografia de lichide cu gradienți, Ed. Tehnică, București, 1976, p. 45

Intrat în redacție: 22 XII 1993

CORNEL RADU

Etalonarea rapidă a *p*H-metrelor şi *p*X-metrelor

C.Z.: 545. 37

Three procedures for pH(pX) meters calibration are described, and compared to the classical procedure. One of them is, in principle, new: the compensation procedure for the asimmetry potential in the null point of the instrument (i.e. pH_o) is modified, based on an adequate mathematical model. A buffer solution of this pH is not necesary, and the pH_o can be outside the indicating electrode liniary response range. The asimmetry potential and slope corections are executed only once, their repetition being unnecessary. Each procedure execution requires about 10 minutes only, a significant time saving beeig achieved, as compared to the classical procedure.

Orice *p*H-metru (*p*X-metru) poate fi etalonat rapid şi sigur dacă procedeul folosit are în vedere particularităţile lui constructive. Necesitatea de a repeta reglajele până la obţinerea indicaţiilor corecte, situaţie frecvent întâlnită în practică, este semnul sigur că procedeul folosit nu este cel corect.

În mod obişnuit se întrebuinţează două soluţii tampon, reglajele realizându-se în două puncte ale scalei. De regulă executarea celui de al doilea reglaj îl alterează pe primul, astfel încât repetarea operaţiilor este necesară până când verificarea confirmă citiri corecte [1]. Acest dezavantaj este o caracteristică inerentă procedeului clasic, cel mai puţin justificat din punct de vedere teoretic. Procedeele descrise în continuare realizează primul reglaj (corecţia de "potenţial de asimetrie") în condiţii care fac imposibilă alterarea lui la executarea celui de al doilea reglaj (corecţia de "pantă").

Frecvent aparatele cu răspuns analogic (echipate cu instrumente cu ac) nu posedă o posibilitate de reglaj esenţială: aceea de a putea fixa punctul de nul al instrumentului pe orice valoare a scalei "*p*H". Această facilitate există la aparatura modernă, funcţiunea fiind marcată "pH_{zero}" sau "Alege tampon *A*". Procedeele propuse depăşesc şi acest inconvenient constructiv, conducând la rezultate corecte imediat după executarea corecţiilor de potenţial de asimetrie şi pantă, nemaifiind necesară repetarea lor. Acest ultim aspect reprezintă principalul lor avantaj.

Unul dintre procedee este principial nou [2]. Pe baza unui model matematic adecvat este modificată procedura de compensare a potenţialului de asimetrie. Procedeul introduce două elemente de noutate: o etapă de calcul şi o tehnică experimentală surprinzătoare, cele două reglaje curente (potenţial de asimetrie şi pantă) executându-se cu electrozii imersaţi în aceeaşi soluţie tampon.

Partea experimentală

Consideraţii preliminare

Înaintea oricărei încercări de etalonare trebuie stabilit domeniul de răspuns linear al electrodului de sticlă. În acest scop *p*H-metrul se utilizează ca mV-metru. Se măsoară tensiunile electromotoare (t.e.m.) ale celulelor obţinute imersând cei doi electrozi (*p*H, referinţă) pe rând în soluţii tampon, acoperind cu

Chim. CORNEL RADU. Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie.

valorile de *p*H întregul domeniu care prezintă interes. Se recomandă ca între două valori succesive diferența să fie de 1...2 unități de *p*H.

La schimbarea soluțiilor electrozii trebuie spălați insistent cu apă distilată și tamponați cu hârtie de filtru uscată, mai ales dacă soluțiile nu sunt agitate.

Se reprezintă funcția:

$$t.e.m. = f(pH) \qquad (1)$$

și se identifică domeniul de răspuns liniar al electrodului de sticlă. Se aleg apoi pentru etalonare două soluții tampon al căror *p*H este cuprins în acest domeniu; etalonarea este însă valabilă pentru tot domeniul de răspuns linear.

Procedeele descrise în continuare sunt aplicabile pentru orice *p*H-metru (*p*X-metru) analog sau digital, cu orice combinație de electrozi în ipoteza că a fost confirmată linearitatea răspunsului pe domeniul pe care se încearcă etalonarea. Se folosesc soluții tampon, numite în continuare "soluția *A*" și "soluția *B*", care pot fi produse comerciale sau pot fi preparate conform datelor descrise în literatură [3]. Soluția *A* are *p*H mai mic decât soluția *B* ($pH_A < pH_B$).

Procedeul clasic de etalonare

Operațiile se execută în următoarea succesiune:

1 - butonul pentru corecția temperaturii se pune în poziția corespunzătoare temperaturii ambiante;

2 - electrozii se introduc în soluția *A* și se modifică poziția butonului care corectează potențialul de asimetrie până când instrumentul indică o valoare egală cu pH_A;

3 - electrozii se introduc în soluția *B* și se modifică poziția butonului de reglare a amplificării (funcția "panta") până când instrumentul indică o valoare egală cu pH_B;

4 - electrozii se reintroduc în soluția *A*. Dacă instrumentul indică valoarea corectă pH_A, *p*H-metrul se consideră reglat. Dacă nu, se reiau operațiile începând cu operația 2 și se repetă de câte ori este necesar până când, ajungând la operația 4, se obține rezultatul dorit.

Procedeul I de etalonare rapidă

Procedeul este aplicabil dacă se poate prepara o soluție tampon al cărei *p*H să fie egal cu valoarea *p*H pe care o indică instrumentul în poziția de repaus (aparatul decuplat), pH_o. Fie aceasta soluția *A*. Se alege și o soluție tampon *B*, astfel încât diferența $|pH_B - pH_A|$ să fie cât mai mare.

Operațiile care se execută sunt următoarele:

1 - butonul pentru corecția de temperatură se pune în poziția corectă;

2 - electrozii se introduc în soluția *A* și se modifică poziția butonului pentru reglarea potențialului de asimetrie până când instrumentul indică pH-ul real al acestei soluții (acul revine în poziția de repaus!);

3 - electrozii se introduc în soluția *B* și se modifică reglajul amplificării până când instrumentul indică pH-ul real al acestei soluții. Reglarea este terminată.

Formal se poate reveni la soluția *A* pentru a verifica dacă indicația este corectă. Dacă apar diferențe între pH citit și cel real, deficiența nu este de reglaj. Cauzele posibile pot fi în ordinea importanței:

- spălarea ineficientă a electrozilor la schimbarea soluțiilor sau
- neliniaritatea răspunsului electrodului de sticlă
- reglaje executate înainte de stabilizarea răspunsului.

Procedeul II de etalonare rapidă

Procedeul este util în cazul în care este disponibilă sau nu se poate prepara o soluție tampon al cărei pH să fie egal cu valoarea pe care o indică instrumentul în poziția de repaus (pH_o).

În acest caz se prepară o soluție tampon *A* cu un *p*H cât mai apropiat de pH_o. Dacă după introducerea electrozilor în această soluție se poate regla butonul de compensare a potențialului de asimetrie astfel încât acul instrumentului să indice valoarea pH_o, atunci se poate aplica procedeul următor:

1 - cu electrozii în soluția *A* se face compensarea potențialului de asiemetrie până când instrumentul indică pH_o;

2 - se calculează valoarea

$$pH_A - pH_o = Z$$

și printr-o etichetă se marchează vizibil pe aparat: "La valorile citite adăugați *Z*". Se va înscrie corect semnul algebric pe care îl are *Z*;

3 - cu electrozii în soluția *B* se corectează amplificarea până când instrumentul indică $pH_B - Z$.

La citirile ulterioare (probe) se adaugă la indicaţia instrumentului valoarea Z. De remarcat că unele aparate posedă din construcţie un buton cu valori de la 1 la 10 care este inactiv din punct de vedere electric şi care trebuie pus pe poziţia corespunzătoare corecţiei *Z*: acest buton este un simplu memorator mecanic al corecţiei necesare la citire.

Notă. Dacă butonul de reglare a potenţialului de asimetrie nu permite executarea operaţiei 1 se poate introduce în circuitul de măsură (montaj în serie) un element Leclanché de 1,5 V de la care se preia, printr-un divizor de tensiune, suplimentul de tensiune necesar compensării.

Deoarece acest procedeu poate produce unele ezitări se recomandă a fi înlocuit cu procedeul III descris în continuare.

Procedeul III de etalonare rapidă (original)

Se recomandă aplicarea lui când nu este disponibil sau nu se poate prepara un tampon al cărui *p*H să fie egal cu pH_0, valoarea indicată de instrument în poziţia de repaus.

Cele două soluţii tampon *A* şi *B*, folosite la etalonare, trebuie să aibă valori în domeniul de răspuns liniar al electrodului de sticlă; în schimb această condiţie nu se impune şi pentru pH_0, precizare utilă mai ales pentru *p*H-metrele la care $pH_0 = 0$. Se recomandă ca pH_A să fie cât mai aproape, iar pH_B cât mai departe de pH_0. Se păstrează convenţia $pH_A < pH_B$. Poziţia pH_0 în interiorul sau în afara intervalului $pH_A...pH_B$ este indiferentă.

Pentru etalonare se execută operaţiile:

1 - corecţia de temperatură se pune în poziţia corectă;

2 - electrozii se introduc în soluţia *A* şi se citeşte valoarea indicată x_A, în unităţi de *p*H; nu se face nici un reglaj;

3 - electrozii se introduc în soluţia *B* şi se citeşte valoarea indicată x_B, în unităţi de *p*H;

4 - se calculează valoarea corecţiei *X* cu formula:

$$X = \frac{pH_B - pH_0}{pH_B - pH_A}(x_B - x_A) + pH_0 \qquad (3)$$

5 - se acţionează butonul de corecţie a potenţialului de asimetrie până când acul instrumentului indică valoarea *X*, mai înainte calculată;

6 - se corectează amplificarea (panta) astfel încât acul instrumentului să indice valoarea pH_B (*p*H-ul real al soluţiei *B* în care sunt imersaţi acum electrozii).

Observaţii:

- alte verificări sunt pur formale,
- pentru operaţiile 5 şi 6, electrozii au fost menţinuţi în soluţia *B*,
- dacă $pH_0 = 0$, relaţia (3) se simplifică corespunzător.

Prin acest procedeu se realizează corecţia potenţialului de asimetrie în punctul de nul al instrumentului (pH_0), element esenţial al oricărui procedeu raţional de etalonare (v. mai departe "Discuţii"), fără a fi folosit un tampon al cărui *p*H să fie egal cu pH_0 şi fără a fi necesar ca pH_0 să fie inclus în domeniul de răspuns liniar al electrodului de sticlă. Nici unul dintre celelalte procedee descrise nu îndeplineşte simultan toate aceste performanţe.

Etalonarea rapidă a pX-metrelor

Operaţiile sunt similare celor executate la etalonarea *p*H-metrelor. De regulă însă se poate aplica uşor procedeul I descris anterior. Dacă nu este disponibilă soluţia având acel *p*X indicat de instrument în poziţia de repaus, atunci procedeul III este cel mai indicat.

Rezultate şi discuţii

Procedeul clasic şi cele rapide au fost descrise unor subiecţi neantrenaţi în etalonarea *p*H-metrelor. Timpii consumaţi pentru etalonarea unor *p*H-metre model MV-81 şi MV-88 au variat între 30-60 minute pentru procedeul clasic, faţă de 10-15 min la aplicarea procedeelor rapide.

Apelând la procedeul clasic este frecvent necesar să se refacă, uneori de câte 5-6 ori, perechea de reglaje. Corecţia amplificării în punctul pH_B al scalei modifică reglajul anterior în punctul pH_A. Repetarea cu insistenţă a celor două reglaje tinde să apropie etalonarea reală a aparatului de cea necesară, corectă, fără însă a o atinge decât cel mult sub aspect practic, adică atunci când operatorul apreciază că eroarea este neglijabilă.

Spre deosebire de acesta toate celelalte procedee descrise devin rapide deoarece corecția potențialului de asimetrie este astfel realizată încât reglarea ulterioară a amplificării nu o mai poate altera; repetarea operațiilor devine de aceea inutilă. Elementul comun al procedeelor rapide este execuatrea corecției potențialului de asimetrie, ca prim reglaj, în punctul nul al instrumentului. Acesta este singurul punct de pe scală neafectat de modificările ulterioare ale amplificării.

Pentru a simplifica explicațiile care urmează se reamintește că:

- prin corecția de potențial de asimetrie se adaugă sau se scade din t.e.m. a celulei electrochimice de măsură o tensiune constantă pe tot domeniul de valori al scalei;

-prin corecția de amplificare, t.e.m. a celulei electrochimice este aplicată instrumentului la o valoare multiplicată sau diminuată printr-un factor constant.

De aceea pe un grafic în coordonate pH_{real} / $pH_{scală}$ (abscisa: *p*H-ul real al soluțiilor/ordonata: *p*H-ul indicat pe scala instrumentului):

- corecția potențialului de asimentrie se traduce printr-o translație (deplasare paralelă) a dreptei de calibrare;

- modificarea amplificării se traduce printr-o schimbare a pantei dreptei de calibrare.

Procedeul clasic. Seminificația reglajelor se poate urmări în figura 1.

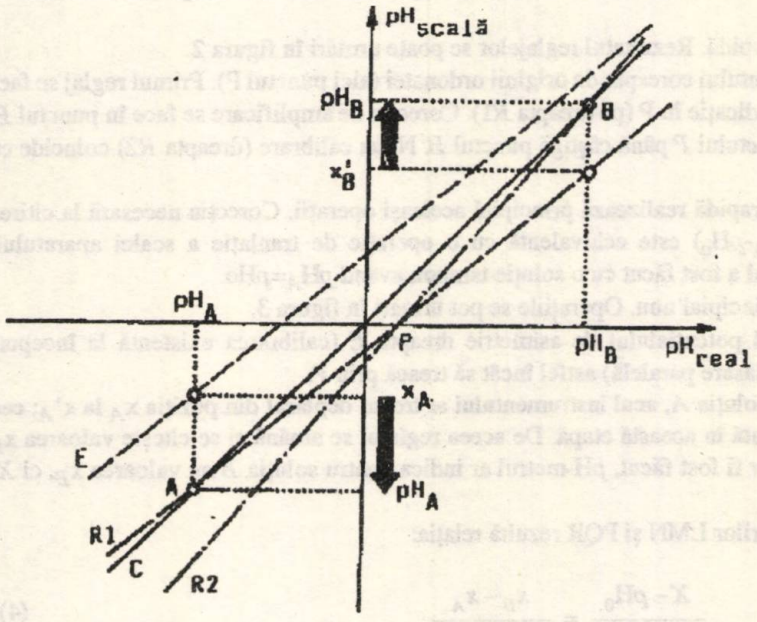


Fig. 1. Modificarea funcției de calibrare la etalonarea executată după procedeul clasic

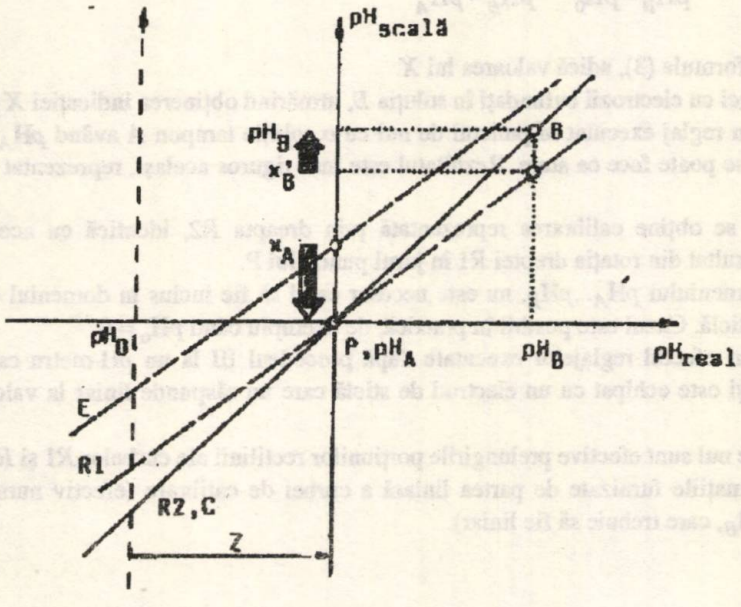


Fig. 2. Modificare funcției de calibrare la etalonare, după procedeul I (nulul scalei în pH_A) sau după procedeul II (nulul scalei în pH_o=pH_A)

Dreapta *E* reprezintă calibrarea existentă la început când aparatul nu dă indicații corecte. După corecția potențialului de asimetrie în punctul *A*, astfel încât instrumentul să indice valoarea pH_A, noua calibrare este reprezentată de dreapta *R*1 paralelă cu *E*. Al doilea reglaj, în punctul *B*, prin corecția amplificării, modifică panta dreptei *R*1 care se rotește în jurul punctului *P* și devine *R*2 (Obs.: *P* este puctul de pe dreapta *R*1 căruia îi corespunde nulul scalei). Se observă că reglajul în punctul *A* a fost pierdut:la introducerea electrozilor în soluția *A* instrumentul nu mai indică valoare pH_A, de aceea reglajele trebuie reluate.

Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că fiecare reglaj îl modifică pe cel anterior; totuși prin repetarea lor insistentă operatorul poate aduce aparatul la o calibrare acceptabilă.

Dacă însă la primul reglaj s-a făcut o corecție exagerată (dar conform procedurii descrise!) se poate întâmpla ca al doilea reglaj să nu poată fi executat, aparatul neputând realiza amplificarea necesară. În acest caz se reiau operațiile cu corecții mai moderate.

Indicația din punctul de nul al scalei este singura neafectată de modificarea amplificării. De aceea primul reglaj, pentru potențialul de asimetrie, trebuie să fie executat în acest punct.

Procedeele descrise în continuare respectă această regulă; de la cazul simplu când este disponibilă o soluție tampon având $pH_A = pH_0$ (procedeul I) se poate ajunge la o corecție de citire (procedeul II) sau la una obținută prin calcul (procedeul III), toate urmărind o operație eficientă în punctul de nul al instrumentului.

Procedeul I de etalonare rapidă. Rezultatul reglajelor se poate urmări în figura 2.

Punctul de nul al instrumentului corespunde originii ordonatei (aici punctul P). Primul reglaj se face cu tamponul *A*, obținându-se o indicație în P (pe dreapta *R*1). Corecția de amplificare se face în punctul *B*: dreapta *R*1 se rotește în jurul punctului *P* până câștigă punctul *B*. Noua calibrare (dreapta *R*2) coincide cu aceea corectă (dreapta C).

Procedeul II de etalonare rapidă realizează principial aceleași operații. Corecția necesară la citirea probelor (adăugarea valorii pH_A-pH_0) este echivalentă cu o operație de tranlație a scalei aparatului, deoarece reglajul în punctul de nul a fost făcut cu o soluție tampon având pH_A=pHo.

Procedeul III rapid este principial nou. Operațiile se pot urmări în figura 3.

Pentru un reglaj corect al potențialului de asimetrie dreapta *E* (calibrarea existentă la început) trebuie să sufere o translație (deplasare paralelă) astfel încât să treacă prin *P*.

Cu electrozii introduși în soluția *A*, acul instrumentului ar trebui deplasat din poziția x_A la x'_A; cea din urmă nu poate fi însă cunoscută în această etapă. De aceea reglajul se amână și se citește valoarea x_B (operația 3). Dacă primul reglaj ar fi fost făcut, *p*H-metrul ar indica pentru soluția *B* nu valoarea x_B, ci *X*. Acest *X* poate fi calculat.

Din, asemănarea triunghiurilor LMN și PQR rezultă relația:

$$\frac{X - pH_0}{pH_B - pH_0} = \frac{x_B - x_A}{pH_B - pH_A} \qquad (4)$$

din care se obține imediat formula (3), adică valoarea lui *X*.

Primul reglaj se execută deci cu electrozii cufundați în soluția *B*, urmărind obținerea indicației *X* pe instrument. Operația simulează un reglaj executat în punctul de nul cu o soluție tampon *A* având $pH_A = pH_0$, care din motive practice nu se poate face ca atare. Rezultatul este însă riguros același, reprezentat în figura 3 prin dreapta *R*1.

Prin corecția amplificării se obține calibrarea reprezentată prin dreapta *R*2, identică cu aceea corectă - dreapta C, deoarece a rezultat din rotația dreptei *R*1 în jurul punctului P.

Dacă pH_0 este în afara domeniului $pH_A...pH_B$, nu este necesar ca el să fie inclus în domeniul de răspuns linear al electrodului de sticlă. Cazul este posibil în practică, de exemplu când $pH_0 = 0$.

În figura 4 se poate urmări efectul reglajelor executate după procedeul III la un *p*H-metru care indică în repaus valoare *p*H = 0 și este echipat cu un electrod de sticlă care nu răspunde liniar la valori extreme ale domeniului de *p*H.

Se observă că în punctul de nul sunt efective prelungirile porțiunilor rectilinii ale curbelor *R*1 și *R*2. Procedeul folosește practic informațiile furnizate de partea liniară a curbei de calibrare (efectiv numai intervalul dintre valorile $pH_A...pH_B$, care trebuie să fie liniar).

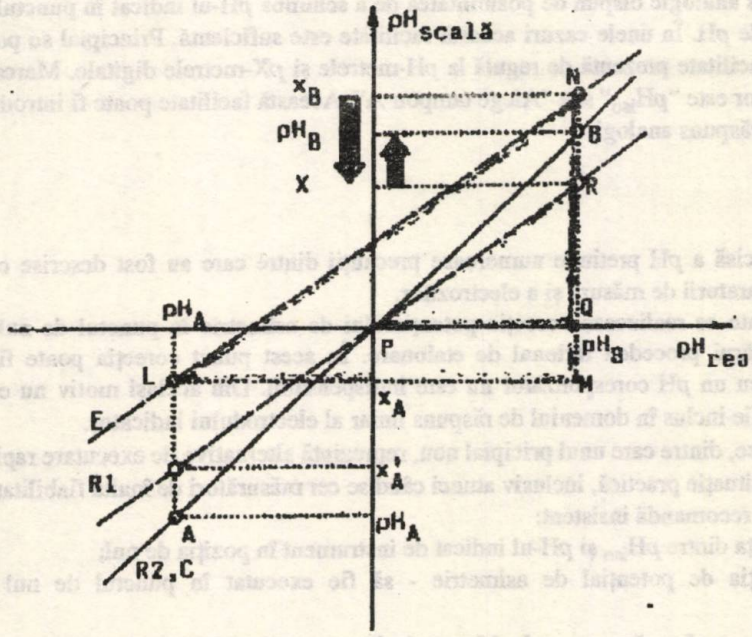


Fig. 3. Modificarea funcției de calibrare la etalonarea executată după procedeul III

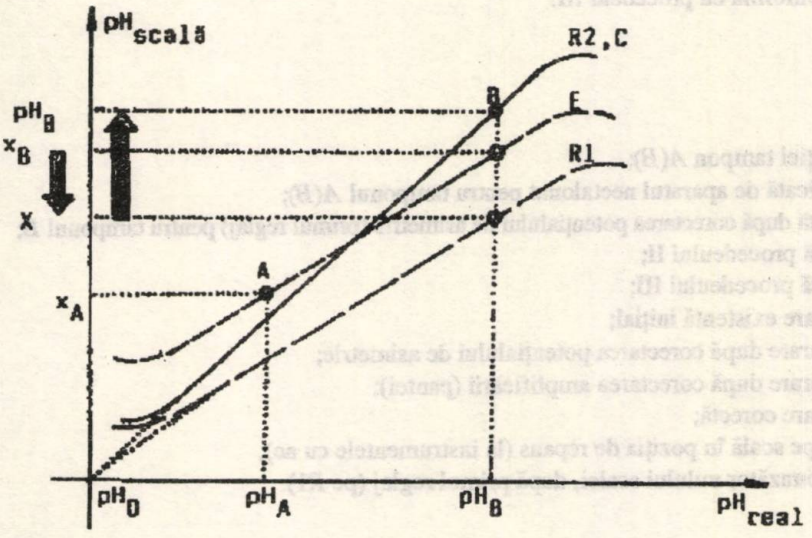


Fig. 4. Etalonare după procedeul III: corectarea potențialului de asimetrie în punctul de nul al scalei pH_o este simulată, nefiind necesar ca el să fie inclus în domeniul de răspuns linear al electrodului indicator $pH_A...pH_B$

Importanța cunoașterii aspectelor prezentate se poate accentua cu câteva considerații privind corecția de temperatură. Deși majoritatea aparatelor comerciale posedă un buton de reglaj, operația se poate face doar foarte rar deoarece trebuie respectată o serie întreagă de condiții care nu pot fi asigurate întotdeauna.

Răspunsul electrozilor de sticlă variază cu temperatura. Există totuși o valoare a pH, caracteristică electrodului și egală de regulă cu *p*H-ul soluției de umplere a lui, la care răspunsul este independent de temperatură, notată de regulă pH_{iso}(*p*H isopotențial).

Dacă temperatura s-a modificat, curba de calibrare se va găsi rotită în jurul unui punct corespunzător acestui pH și nu poate fi adusă în poziția inițială decât dacă acest punct coincide cu nulul scalei, deoarece butonul de corecție de temperatură face numai o corecție de amplificare.

Așadar pemtru a putea utiliza ulterior butonul pentru corecția de temperatură următoarele valori trebuie să fie identice:

- *p*H-ul la care răspunsul electrodului nu este afectat de temperatură, pH_{iso}
- *p*H-ul indicat de instrument în poziția de nul, pH_o
- *p*H-ul soluției tampon *A*, pH_A, dacă etalonarea se face după procedeul I

$$pH_{iso} = pH_o = pH_A \quad (5)$$

Unele aparate cu răspuns analogic dispun de posibilitatea de a schimba *p*H-ul indicat în punctul de nul în trepte de câte o unitate de *p*H. În unele cazuri această facilitate este suficientă. Principial se poate realiza şi o variaţie continuă, facilitate prezentă de regulă la *p*H-metrele şi *p*X-metrele digitale. Marcajul curent al butonului corespunzător este "pH_{iso}" sau "Alege tampon *A*". Această facilitate poate fi introdusă artizanal şi la instrumentele cu răspuns analogic.

Concluzii

Măsurarea exactă şi precisă a *p*H pretinde numeroase precauţii dintre care au fost descrise cele legate de utilizarea corectă a aparaturii de măsură şi a electrozilor.

Prin procedeele prezentate se realizează corecţia potenţialului de asimetrie în punctul de nul al scalei, element esenţial al oricărui procedeu raţional de etalonare. În acest punct corecţia poate fi şi simulată, astfel că un tampon cu un *p*H corespunzător nu este indispensabil. Din acelaşi motiv nu este necesar ca punctul respectiv să fie inclus în domeniul de răspuns liniar al electrodului indicator.

Cele trei procedee descrise, dintre care unul pricipial nou, reprezintă alternative de executare rapidă şi eficientă a etalonării în orice situaţie practică, inclusiv atunci când se cer măsurători de înaltă fiabilitate.

Pentru acest ultim caz se recomandă insistent:

- să se asigure concordanţa dintre pH_{iso} şi *p*H-ul indicat de instrument în poziţia de nul;
- primul reglaj - corecţia de potenţial de asimetrie - să fie executat în punctul de nul al instrumentului;
- procedura de lucru să fie conformă cu procedeul I sau, dacă nu este disponibilă soluţia tampon *A* cu un *p*H corespunzător, conformă cu procedeul III.

Notaţii

$pH_{A(B)}$ - *p*H-ul soluţiei tampon *A*(*B*);
$x_{A(B)}$ - valoarea indicată de aparatul neetalonat pentru tamponul *A*(*B*);
x'_B - valoarea indicată după corectarea potenţialului de asimetrie (primul reglaj) pentru tamponul *B*;
Z - corecţie specifică procedeului II;
X - corecţie specifică procedeului III;
E - funcţia de calibrare existentă iniţial;
*R*1 - funcţia de calibrare după corectarea potenţialului de asimetrie;
*R*2 - funcţia de calibrare după corectarea amplificării (pantei);
C - funcţia de calibrare corectă;
pH_o - *p*H-ul indicat pe scală în poziţia de repaus (la instrumentele cu ac);
P - *p*H-ul real corespunzător nulului scalei, după primul reglaj (pe *R*1).

Notă:

Prin adaptarea procedeelor descrise, AMCO S.A. Otopeni a realizat un *p*H/*p*M/*p*X-metru cu calibrare sigură şi comodă (model P200)[4].

Bibliografie

1. LUCA, C., pH-ul şi aplicaţiile lui, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1973, p. 165
2. RADU, C., A VII-a Conf. de Chim., Universitatea Politehnică, Bucureşti (România), 25-26 oct. 1991
3. PERRIN, D.D. şi DEMPSEY, B., Buffers for pH and Metal Ion Control, London, Chapman and Hall Ltd, 1979, p. 25
4. ***, Cartea tehnică a *p*H/*p*X-metrului P-200, AMCO S.A., Bucureşti, 1995

Intrat on redacţie: 10 III 1992

Scurte comunicări

RADU VÂLCEANU, NICOLETA VÂLCEANU, TEODOR DEHELEAN

Sinteza clorurii acidului 2-etilhexanoic de înaltă puritate

Clorurile de acil sunt compuşi chimici valoroşi, datorită reactivităţii lor, pentru obţinerea unui număr mare de derivaţi utili în cele mai diferite domenii [1,5].

Radicalul 2-etilhexil prezintă interes pentru obţinerea unor sinergisme cu agenţi de suprafaţă hidrocarbonaţi, perfluoruraţi, sau înalt fluoruraţi, fiind utilizat ca parte nepolară (lipofilă), alături de o grupare hidrofilă corespunzătoare [2,4].

În această lucrare se propune evidenţierea condiţiilor de reacţie şi a modului de lucru pentru sinteza clorurii acidului 2-etilhexanoic de înaltă puritate, pornind de la acid 2-etilhexanoic şi clorură de tionil. Sunt cunoscute şi alte procedee de obţinere a clorurilor de acil, folosind ca agent de clorurare fosgen ($COCl_2$), pentaclorură de fosfor (PCl_5), sau triclorură de fosfor (PCl_3) [2,3].

Reacţia urmărită a fost:

$$CH_3 - (CH_2)_3 - CH(C_2H_5) - COOH + SOCl_2 \rightarrow CH_3 - (CH_2)_3 - CH(C_2H_5) - COCl + SO_2 + HCl$$

Clorura acidului 2-etilhexanoic reacţionează cu anilina, cu formarea anilidei respective, având punctul de topire 85,4 - 89,5°C.

Partea experimentală

Pentru obţinerea clorurii acidului 2-etilhexanoic de înaltă puritate se lucrează într-un balon cu patru gâturi prevăzut cu refrigerent, agitator, pâlnie picurătoare şi termometru. Din pâlnie se picură acidul 2-etilhexanoic peste clorura de tionil sub agitare energică. Reacţia este endotermă. Temperatura se menţine la 20-25°C prin încălzire. După terminarea adăugării acidului se ridică temperatura la 50-60°C, timp de circa 30 min., apoi la 70-80°C timp de 15-20 min., pentru perfectarea reacţiei şi îndepărtarea acidului clorhidric şi a dioxidului de sulf, care se absorb într-o soluţie apoasă de NaOH, 10%. Produsul brut se distilă sub vid, barbotând un debit potrivit de azot printr-o capilară.

Clorura de tionil distilă la circa 78^0C, iar clorura acidului 2-etilhexanoic la circa 135^0C, la 0,1-0,2 kgf/cm^2.

Pentru determinarea parametrilor optimi de lucru s-a studiat variaţia randamentului în funcţie de parametrii timp-temperatură şi raportul dintre reactanţi.

În tabelul 1 sunt prezentate date privind dependenţa randamentului în clorură de acil de excesul de clorură de tionil. S-a determinat un exces optim de 6-8% faţă de necesarul stoichiometric.

În figura 1 este prezentată diagrama optimă temperatură-timp, pentru sinteza clorurii acidului 2-etilhexanoic pe baza seriilor de sinteze realizate.

În figura 2 este prezentată dependenţa temperaturii de fierbere a clorurii acidului 2-etilhexanoic de presiune.

Tabelul 1

RANDAMENTUL ÎN CLORURA ACIDULUI 2-ETILHEXANOIC ÎN FUNCŢIE DE EXCESUL DE CLORURĂ DE TIONIL

	Sinteze					
	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
Excesul de $SOCl_2$, %	27,06	8,62	1,41	0	6,78	11,75
Randamentul în clorură de acil, %	71,30	73,46	93,15	96,67	97,72	94,75

Prof.dr.ing. RADU VÂLCEANU, dr.ing. NICOLETA VÂLCEANU şi ing. TEODOR DEHELEAN, Universitatea Tehnică Timişoara, Institutul de Chimie

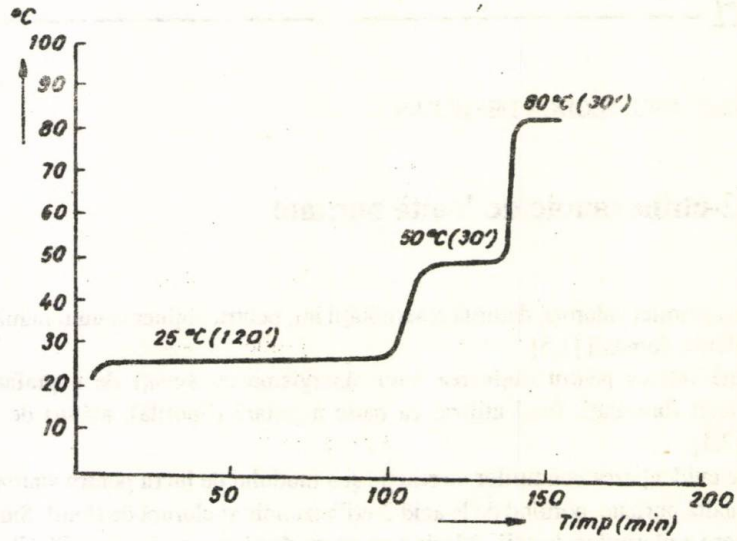


Fig. 1. Diagrama optimă temperatură-timp pentru sinteza clorurii acidului 2-etilhexanoic

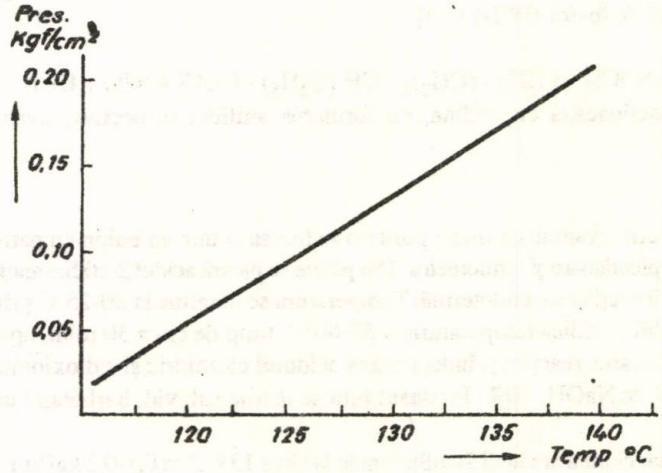


Fig. 2. Dependența temperaturii de fierbere a clorurii acidului 2-etilhexanoic de presiune

Rezultate și discuții

Procedeul folosit vizează obținerea clorurii acidului 2-etilhexanoic de înaltă puritate, utilizabilă ca intermediar pentru obținerea unor compuși valoroși și ca etalon.

Randamentele comunicate în literatură sunt de 65-72% față de randamentul teoretic, iar celelalte procedee prezintă diferite neajunsuri. Astfel, la clorurarea cu PCl_5 apar depuneri de produse viscoase greu de separat, iar lucrul cu fosgen implică precauții deosebite. Prin folosirea catalizatorilor se impurifică produsul.

Procedeul experimentat și condițiile optime determinate elimină dezavantajele menționate și, lucrând în vase din sticlă sub atmosferă de azot, s-au obținut randamente și purități deosebite, fără catalizator.

În condițiile determinate s-au obținut randamente în produs finit peste 91% și purități peste 98%.

Spectrul în IR al clorurii acidului 2-etilhexanoic prezintă bandă caracteristică vibrației de alungire a grupării -COCl la 1780 cm^{-1} și alte picuri conform tabelului 2.

Banda de 1780 cm^{-1}, fiind o bandă caracteristică ascuțită, într-un domeniu în care nu se suprapune cu alte benzi de absorbție, a fost folosită pentru determinări cantitative. Randamentul și puritatea au fost controlate și prin determinări titrimetrice și cromatografice.

Tabelul 3 prezintă dependența extincției de concentrația clorurii acidului 2-etilhexanoic în dioxan.

Tabelul 2

CARACTERISTICILE SPECTRALE ÎN IR ALE CLORURII ACIDULUI 2-ETILHEXANOIC

Lungimea de undă, nm	Frecvența, cm^{-1}	Înălțimea picului, H, mm	H/H_{max}, %
3,40	2940	70	89,70
3,50	2860	36	46,20
5,60	1780	78	100,00
6,90	1450	40	51,40
7,25	1380	15	19,20
8,75	1140	17	21,80
10,30	970	22	28,20
11,00	910	25	29,50
12,50	800	30	38,50
12,80	782	30	38,50
13,65	734	10	12,80
14,50	690	7	9,00

Tabelul 3

DEPENDENȚA EXTINCȚIEI DE CONCENTRAȚIA CLORURII ACIDULUI 2-ETILHEXANOIC ÎN DIOXAN

Nr. probă	Concentrația, g/l	E, %
1.	1,144	0,93
2.	2,860	0,64
3.	5,076	0,45
4.	10,580	0,22
5.	12,880	0,21

Concluzii

Prin lucrările intreprinse s-au determinat condițiile optime de sinteză a clorurii acidului 2-etilhexanoic de înaltă puritate, utilizând clorura de tionil ca agent de clorurare, fără catalizator, în atmosferă de azot, lucrând în condiții moderate. Randamentele de peste 91% și purităților de peste 98% obținute, precum și elementele de noutate introduse, au permis brevetarea procedeului.

Bibliografie

1. ANASTASIU, S. și JELESCU, E., Detergenți și alți agenți de suprafață, Ed. Tehnică, București, 1968, p. 91
2. BĂRBULESCU, E., BĂRBULESCU, N. și GREFF, C., Reacții ale compușilor organici, Ed. Tehnică, București, 1972, p. 85
3. HENDRICKSON, J.B., CRAM, J.D. și HAMMOND, S.G., Chimie organică, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1976, p. 542
4. HUDLICKY, M., Chemistry of organic fluorine Compounds, Ellis Horwood Limited, Publischer Chichester New York, London, Sydney, Toronto, 1976, p. 15, 77
5. DEHELEAN, T., VÂLCEANU, R., VÂLCEANU, N., Brevet RO. 101281-90

Intrat în redacție: 3-VIII-1993

Scurte comunicări

NICOLAE IUTEŞ-PETRESCU, TEODORA IUTEŞ-PETRESCU

Evoluţia parametrilor reologici ai reziduului de cracare termică datorită procesului de cocsare

Reziduul de cracare termică (RCT) prezintă comportamentul nenewtonian în curgere prin forfecare, viscozitatea aparentă fiind dependentă de viteza de forfecare γ [1]. Modelul reologic uşor aplicabil acestui fluid este cel propus de Ostwald-de Waele, care include parametrii indice de consistenţă k şi indice de curgere n [2]. Aceşti parametri conţin informaţii privind structura fluidului fiind dependenţi de compoziţia chimică şi temperatura la care se produce curgerea laminară [3,4].

Partea experimentală

Reziduul de cracare termică este menţinut la temperatura de 500°C şi la presiunea de 4 at determinând începerea procesului de cocsare, periodic prelevându-se probe spuse apoi măsurătorilor specifice reologiei. Forfecarea reziduului se realizează într-un viscozimetru rotaţional tip RV, o durată cât mai scurtă de timp pentru a nu determina modificarea temperaturii fluidului ca urmare a frecărilor interne. Deoarece indicele de curgere a reziduurilor petroliere prezintă două minime, atât proba proaspătă cât şi proba forfecată anterior [4], în jurul temperaturilor de 57 şi 68°C, zone în care reziduurile se apropie de fluidele newtoniene, măsurătorile au fost efectuate la temperatura de 68°C pentru toate probele prelevate.Pentru obţinerea de date privind aportul compoziţiei chimice în parametrii de material, compoziţia chimică pe clase de hidrocarburi a fost determinată cu ajutorul cromatografiei pe strat subţire.

Rezultate şi discuţii

Descreşterea monotonă a indicelui de consistenţă la creşterea temperaturii reziduului în curgere ar putea fi explicată prin micşorarea dimensiunii agregatelor centrate pe asfaltene, datorită agitaţiei termice crescătoare, efect pe care-l produce şi forfecarea la tensiuni crescătoare, fapt ce determină creşterea volumului liber în care se deplasează acestea (fig.1) [4,5,6]. Experienţele au confirmat creşterea viscozităţii aparente a materiei prime şi modificarea formei reogramelor la creşterea duratei de menţinere la temperatura de 500°C (fig.2 şi 3). Inexistenţa liniarităţii $\eta = f(\gamma)$ determină apelarea la cel mai simplu model matematic cu doi parametri:

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \qquad (1)$$

în care τ este tensiunea de forfecare, iar reprezentarea dublu logaritmică a relaţiei (1) permite calcularea indicelui de curgere :

$$n = \frac{lg\tau_j - lg\tau_i}{lg\dot{\Upsilon}_j - lg\dot{\Upsilon}_i} \qquad i \neq j \qquad (2)$$

şi a indicelui de consistenţă:

$$k = \tau\dot{\Upsilon}^{-n} \qquad (3)$$

Se constată o scădere lineară a indicelui de curgere în intervalul 6 - 66 min. (fig. 4), care duce la:

$$n = a + b\,t_c \qquad (4)$$

unde t_c este timpul de cocsare, a şi b fiind constante dependente de materia primă şi de temperatură, pentru RCT având valorile 1,076 respectiv $-4{,}85\ 10^{-3}\ s^{-1}$.

Fiz. NICOLAE-IUTEŞ PETRESCU, Institutul de Cercetări pentru Rafinării şi Petrochimie S.A. Ploieşti.
Fiz. TEODORA-IUTEŞ PETRESCU, Liceul "Nichita Stănescu", Ploieşti.

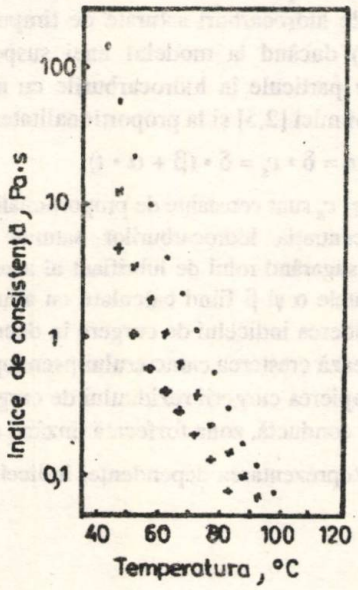


Fig.1 Dependența indicelui de consistență de temperatură:
• • • • reziduul de cracare catalitică;
x x x x amestecul de extracte naftenice;
+ + + + reziduul de cracare termică

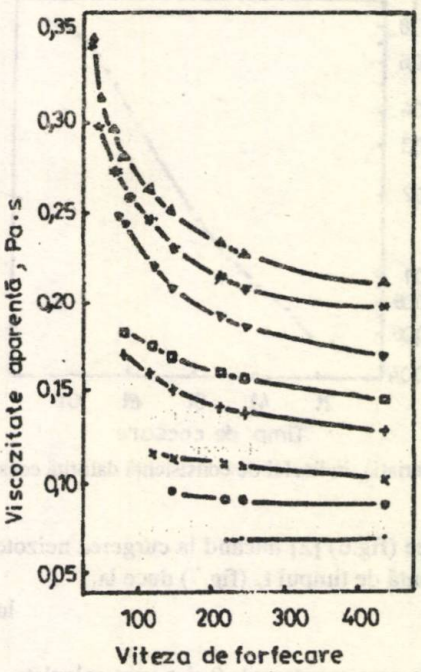


Fig.2 Reograme ale reziduului de cracare termică supus cocsării
• • • • după 6 min.; o o o o după 30 min.; x x x x după 36 min.;
+ + + + după 42 min.; □ □ □ □ după 48 min.;
▽ ▽ ▽ ▽ după 54 min.; * * * * după 60 min.; Δ Δ Δ Δ după 66 min.

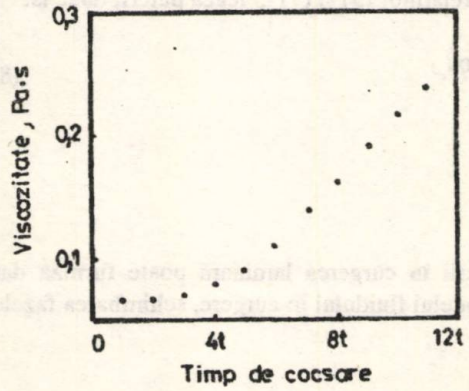


Fig.3 Dependența viscozității aparente a reziduului de cracare termică de timpul de cocsare la viteza de forfecare de 218,7 s^{-1}

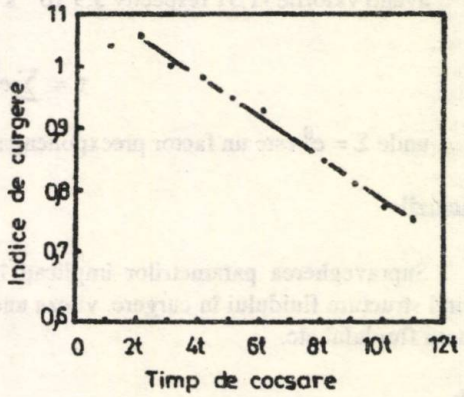


Fig.4 Dependența indicelui de curgere de timpul de cocsare

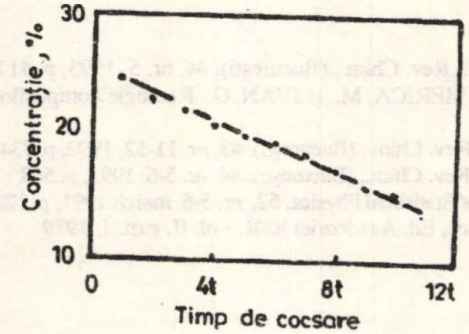


Fig.5 Variația concetrației hidrocarburilor saturate în timpul cocsării

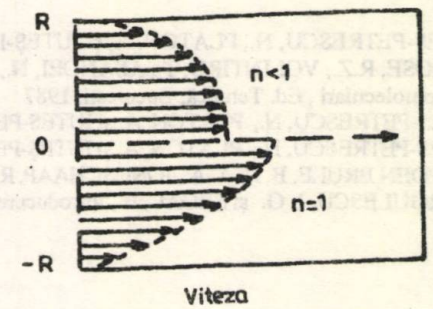


Fig.6 Modificarea distribuției vitezelor la curgerea prin conductă pentru fluidul care respectă legea puterii

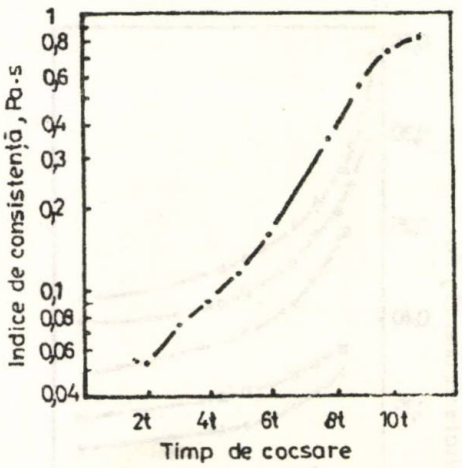


Fig.7 Variația indicelui de consistență datorită cocsării

Presupunerea că structura și compoziția fluidului în curgere afectează indicele de curgere este confirmată prin analizarea dependenței concentrației de hidrocarburi saturate de timpul de cocsare (fig.5) ducând la modelul unei suspensii concentrate de particule în hidrocarburile cu mase moleculare mai mici [2,5] și la proporționalitatea:

$$n = \delta \cdot c_s = \delta \cdot (\beta + \alpha \cdot t) \qquad (5)$$

unde δ și c_s sunt constante de proporționalitate, respectiv concentrația hidrocarburilor saturate din materia primă sugerând rolul de lubrifiant al acestora [5], iar constantele α și β fiind calculate cu ajutorul relației (5).Scăderea indicelui de curgere în decursul cocsării sugerează creșterea caracterului pseudoplast precum și apropierea curgerii reziduului de curgerea piston printr-o conductă, zona forfecată tinzând să se îngusteze (fig.6) [2] ducând la curgerea neizotermă și turbulentă. Reprezentarea dependenței indicelui de consistență de timpul t_c (fig.7) duce la:

$$\ln k = \theta + \rho t \qquad (6)$$

în care constantele θ și ρ sunt calculate

$$\rho = \frac{\ln k_j - \ln k_i}{t_j - t_i} \qquad (7)$$

având valorile -1,51 respectiv 5,9 10^{-2} s^{-1}. Utilizarea relațiilor (5) și (7) în legea puterii duce la:

$$\tau = \sum e^{\rho \cdot t_c} \cdot \dot{\gamma}^{\delta(\beta + \alpha t_c)} \qquad (8)$$

unde $\Sigma = e^{\theta}$ este un factor preexponențial.

Concluzii

Supravegherea parametrilor implicați în legea puterii în curgerea laminară poate furniza date privind structura fluidului în curgere, viteza unor reacții, modelul fluidului în curgere, schimbarea fazelor în masa fluidului etc.

Notă:

Analizele de CSS pe reziduurile petroliere au fost efectuate de chim. Dorina Ene.

Bibliografie

1. IUTEȘ-PETRESCU, N., PLATON, A, și IUTEȘ-PETRESCU, T., Rev. Chim., (București), **44**, nr. 5, 1993, p. 417
2. TUDOSE, R.Z., VOLINTIRU, T., ASANDEI, N., LUNGU, M., MERICA, M. și IVAN, G., Reologia compușilor macromoleculari , Ed. Tehnică, București, 1987
3. IUTEȘ-PETRESCU, N., PLATON, A, și IUTEȘ-PETRESCU, T., Rev. Chim., (București), **43**, nr. 11-12, 1992, p. 734
4. IUTEȘ-PETRESCU, N., PLATON, A, și IUTEȘ-PETRESCU, T., Rev. Chim., (București), **44**, nr. 5-6, 1993, p. 568
5. VAN DEN BRULE, B. H. A. A., JONGSCHAAP, R. J. J., Journal of Statistical Physics, **62**, nr. 5-6, march 1991, p. 1225
6. MURGULESCU, I. G. și SEGAL, E., Introducere în chimia-fizică, Ed. Academiei RSR, vol. II, part. I, 1979

Compuşi parachinometanici VI

Relaţia genetică dintre catehină şi antociani, ca şi aceea dintre proantociani şi flavonoli(aceştia consideraţi mai ales în forma lor izomerică, i.e. ca izoantocian) face necesară examinarea mai atentă a relaţiei din seria catehine (izocatehine) / proantociani/ antociani/ izoflavonoli (amfioni antocianici). Din aceste consideraţii în cele ce urmează se va face o prezentare a structurii proantocianilor, flavonololor, şi dihidroflavonolilor. În sensul acestei intenţii vom trece la prezentarea structurii celor mai cunoscuţi proantociani, care pot fi văzuţi în figura 1.

Compuşii prezentaţi sunt în ordinea desenului următorii: guibourtoacacidina-(I) (din Guibourtia coleosperma, teosmanii şi demensei); fisetidiindiol-(II) (din Gleditschia triacanthos şi Accacia mollissima); prorobinetidină-(III) (din Robinia pseudoaccacia); propelargonidină-(IV) (din Eucalyptus); procianidină-(V) (din Vitis vinifera şi Butea frondosa); prodelfinidină-(VI) (din Eucalyptus); teracacidina-(VII) (din Accacia intertexta); metacacidină-(VIII) (din Accacia melanoxylon, excelsa şi harpophylla); peltoginol-(IX) (din Peltogyne porphyrocardia); cianomaclurina-(X) (din lemnul de Artocarpus integrifolia) şi propeonidină-(XI) (din Eucalyptus şi din sporangii de Scolopendrium vulgare). Este necesar să se facă precizarea că aceşti proantociani sunt cu mult mai frecvenţi decât s-ar putea înţelege din cele de mai sus. Din acest motiv ar putea apare suspiciunea că am fi procedat restrictiv din consideraţii care ţin de anumite facilităţi de argumentaţie. Nu este nici pe departe aşa, în paranteze au fost menţionaţi taxoni în care au fost găsiţi pentru prima oară compuşii în cauză. Menţionarea tuturor biosistemelor, care conţin aceşti compuşi, ar epuiza în scurtă vreme modestul spaţiu grafic de care dispunem. Tocmai datorită caracterului ubicuitar al acestor compuşi în regnul vegetal (mai precis vorbind al plantelor verzi superioare) are sens şi este de interes discuţia pe care încercăm să o facem. Şi tocmai de aceea sugerăm faptul că studierea mai amănunţită a problemei şi în orice caz corelată cu serioase consideraţii filogenetice ar fi de natură să conducă la rezultate interesante. Pentru moment însă vom proceda, prin forţa împrejurărilor, ceva mai restrictiv.

Prin urmare, dacă va fi examinată repartiţia compuşilor în figura 1 se va constata existenţa a patru grupe, care din considerente de facilitate grafică au fost separate prin două axe care formează o cruce. Compuşii aflaţi deasupra axului orizontal sunt, ceea ce numim, compuşi necaracteristici din punct de vedere al structurii componentei floroglucinice. Aceşti compuşi sunt de două tipuri: de tip primar (în partea stângă a axului vertical) şi de tip secundar (în partea dreaptă a axului vertical). Îi numim pe primii de tip primar deoarece considerăm absenţa grupării fenolice -OH din poziţia 5 ca fiind efectul direct al sintezei componentului floroglucinic, drept urmare a unei anumite desfăşurări a sintezei poliacetilice. Îi numim pe ceilalţi de tip secundar pentru că în raport cu primii ei sunt rezultatul unor procese ulterioare de sinteză, care corespund probabil unor necesităţi sintetice particulare sau pur şi simplu unor erori de sinteză (idee pe care noi o îmbrăţişăm, dar pe care, din corectitudine, nu o excludem). În acest sens credem că formarea compuşilor (VII) şi (VIIII) prin hidroxilarea compuşilor (I) şi respectiv (II) nu este rezultatul numai al unui proces teoretic de hidroxilare. În această privinţă reamintim faptul că respectivele procese de hidroxilare au loc în vitro [1],iar sistemele enzimatice hidroxilante sunt cel puţin la fel de prezente ca şi aceşti compuşi, dacă nu chiar încă şi mai răspândite. În fine, în planul consecinţelor structurale ale apariţiei grupei fenolice -OH din poziţia 8 atragem atenţia asupra formării unor structuri chelatice (efectul stabilizant de tip coroană) care ar putea juca un rol chiar în procesul formării acestor compuşi. În fine, mai reţinem faptul că cei doi compuşi

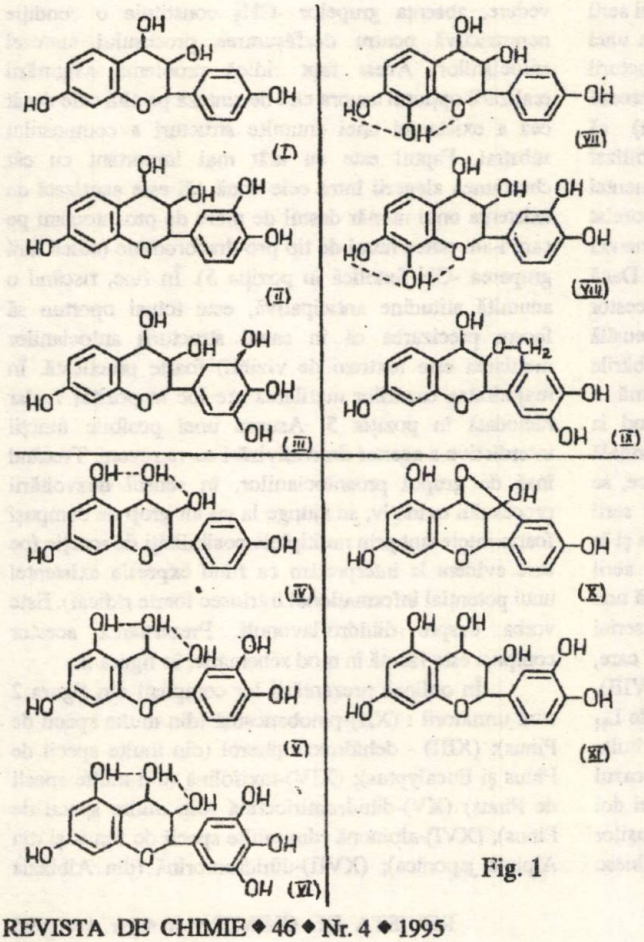


Fig. 1

formați prin hidroxilare sunt (dacă am considera deschiderea hidrolitică a nucleului piranic) derivați ai pirogalolului, dar ei conțin una dintre rarele situații în care se formează în natură (și rămân ca atare) stucturi ortochinogene tocmai datorită acestei hidroxilări. În ceea ce privește compusul (IX)-peltoginolul acesta este, poate, cel mai bun argument în favoarea considerării acestui grup de compuși drept compuși secundari. Această încheiere este sugerată de faptul că legătura eterică nu este una care s-ar stabili foarte ușor și oricum, în cazul de față, formarea sa nu poate fi rezultatul întâmplării. Aceasta cu atât mai mult cu cât ea imobilizează gruparea alcoolică -OH din poziția 3 așa cum se întîmplă la majoritatea proantocianilor. Bizareria constă în faptul că la antocianii normali această grupă este glicolizată, în timp ce în acest caz se folosește pentru derivativizare o grupare alcoolică -OH a unei grupe hidroxi-metil. Însăși hidroximetilarea grupării dihidroxifenilice este un proces destul de bizar, însă în mod categoric foarte laborios din punctul de vedere metabolic (faptul constituie, în sine, o dovadă a caracterului neaccidental, adică planificat al acestui proces). În afară de acestea și tot pe linia caracterului intenționat al acestui curs al sintezei se plasează și faptul că structura ciclică formată prin procesul acestei esterificări este o structură fără tensiune și care, ceva mai mult, nici nu elimină posibilitatea trecerii la structura antocianică. Înainte de a trece la structurile antocianice normale din punct de vedere al componentei floroglucinice, să facem observația că în cazul compușilor (I), (II) și (III) se observă existența unei serii complete, iar în cazul compușilor (VIII) și (IX) a unei serii incomplete, din punctul de vedere al structurii generale a componentei ligninice. Acest fapt sugerează concluzia (pe care de altfel ne-o asumăm) că metabolismul componentei ligninice a fost stabilizat ceva mai timpuriu decât cel al componentei floroglucinice, fapt care după opinia noastră ar fi corelat cu legătură mai puternică a metabolismului componentei ligninice cu cel al structurilor de tip *p*-QM-ic. Dacă aceasta se dovedește a fi situația reală biosinteza acestor compuși, prin practici biotehnice, are șanse de reușită mai ales în zona fluoroglucinică, unde schimbările structurale ar întâlni rezistența mai puțin fermă a taxonilor folosiți la asemenea biosinteze. Trecând la analiza compușilor proantocianici cu structură normală din punct de vedere al componentei floroglucinice, se constată (în stânga axului vertical) existența unei serii evolutive a compușilor (IV), (V) și (VI) întocmai ca și în cazul compușilor (I), (II) și (III) adică a unei serii evolutive a componentei ligninice. Ceea ce este însă nou (și interesant am spune noi) este faptul că în cazul seriei apare un efect chelatic stabilizant de tip coroană care, spre deosebire de cel observat la compușii (VII) și (VIII), poate fi stabilit prin orientarea în ambele sensuri ale L_H (legăturilor de hidrogen) în cazul structurii nesubstituite a proantocianilor și numai într-un sens în cazul compușilor 3 hidroxilați (adică aici analogia cu cei doi compuși devine mai avansată). În cazul compușilor anormali, aflați în dreapta axului vertical se întâlnesc două situații foarte diferite chiar din punctul de vedere al normalității : compusul (X) este nu doar printre puținii în care se derivatizează gruparea -OH din poziția 4, care astfel este împiedicată să participe la procesul trecerii spre antocian (sau este stimulată spre o trecere prin plecarea atomului din poziția 4 împreună cu atomul de H de la atomul de carbon din poziția 3), dar este un compus în care derivativizarea se face printr-o legătură destul de rară (de tip R-O-Ar) care obligă la formarea unei structuri spațiale destul de ciudate (și care de fapt nu exclude nici deschiderea ciclului piranic, ba ceva mai mult ar putea chiar să o și stimuleze). În fine compusul (XI) ar putea fi reținut în primul rând pentru anomalia structurală de a fi singurul metilat la un atom de oxigen al unei grupe -OH fenolice astfel încât determină pentru inelul fenilic situația de componentă ligninică propriu-zisă de tipul II [2]. Dacă vom pune în paralel această situație cu structurile abundent metilate ale multor antociani vom fi obligați să admitem pentru formarea antocianilor din proantociani a necesității unei etape metilante.

Acest fapt determină considerarea obligatorie a ideii existenței unui plan de sinteză. De asemenea absența grupărilor metil, atât la gruparea fenil cât și la nucleul floroglucinic este de natură să favorizeze prin mecanisme deshidratante sau oxidative-dehidrogenante, formarea structurilor *p*-QM-ice, care ar avea drept consecință formarea structurilor antocianice (în primul caz, de tip arhaic - adică fără grupare -OH la ciclul piranic, în al doilea caz, de tip actual). Din acest punct de vedere, absența grupelor $-CH_3$ constituie o condiție nerestrictivă pentru desfășurarea procesului sintezei antocianilor. Acest fapt ridică problema asigurării realizării opțiunii asupra căii de sinteză pe altă cale decât cea a existenței unei anumite structuri a compusului substrat. Faptul este cu atât mai important cu cât chestiunea alegerii între cele două căi este acutizată de existența unui număr destul de mare de proantociani pe care i-am putea numi de tip pro-dracorodinic (adică fără gruparea -OH fenolică în poziția 5). În fine, riscând o anumită atitudine anticipativă, este totuși oportun să facem precizarea că în cazul structurii antocianilor metilarea este (extrem de vizibil) foarte practicată. În majoritatea cazurilor metilarea are loc în poziția 7, dar niciodată în poziția 5. Asupra unei posibile funcții interdictive a acestei derivativizări se va reveni. Trecând însă de grupul proantocianilor, în sensul dezvoltării procesului oxidativ, se ajunge la un alt grup de compuși foarte interesant prin multiplele posibilități de reacție (pe care evident le interpretăm ca fiind expresia existenței unui potențial informațional intrinsec foarte ridicat). Este vorba despre dihidroflavonoli. Prezentarea acestor compuși este făcută în mod schematic, în figura 2.

În ordinea prezentării lor compușii din figura 2 sunt următorii : (XII)-pinobancsină (din multe specii de Pinus); (XIII) - dehidroxampherol (din multe specii de Pinus și Eucalyptus); (XIV)-taxifolină (din multe specii de Pinus) (XV)-dihidromiricetină (din multe specii de Pinus); (XVI)-alpinonă (din multe specii de Pinus și din Alpinia japonica); (XVII)-dihidromorină (din Albizzia

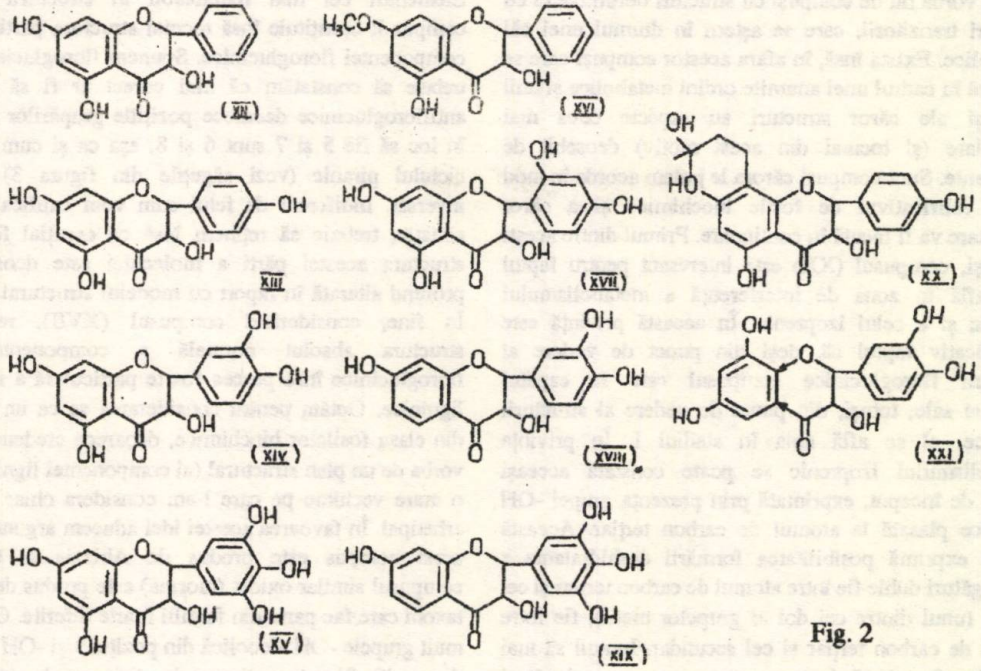


Fig. 2

odoratissima); (XVIII) - fustină (din Accacia mollissima şi Gleditschia triacanthos); (XIX)-dihidrorobinitina (din Robinia pseudoaccacia); (XX)-felamuretina (din Phellodendron amurense) şi (XXI)-dihidromelanoxetină (din Albizzia odoratissima). Examinarea structurii acestor compuşi permite gruparea lor în anumite serii metabolice. Compuşii (XII), (XIIII), (XIV) şi (XV) formează o primă serie pe care am numi-o normală datorită faptului că ambele componente structurale (componenta floroglucinică şi componenta ligninică) nu prezintă nici o anomalie notabilă. Aceasta înseamnă că structura benzopiranică se regăseşte un inel benzenic, în care se găsesc trei grupe de OH repartizate exact în poziţiile din structura floroglucinei două fiind libere (adică nesubstituite) în timp ce a treia participă în mod caracteristic la formarea structurii piranice (prin eterificare). Tot în această categorie ar putea fi inclus şi compusul (XV) în care se observă o metilare a grupării -OH fenolice din poziţia 7. Acest compus este important în raport cu primul, i.e. compusul (XII), prin faptul că reprezintă rezultatul unui proces teoretic de metilare. Am spus teoretic pentru a sublinia apartenenţa acestui proces la concepţia chimică obişnuită a chimiei organice. Acest lucru este important în mod deosebit pentru faptul că procesul este nu doar unul teoretic, întrucât, în această situaţie, aceeaşi logică este practicată şi de biosisteme. Adică, cei doi compuşi sunt sintetizaţi în multe dintre speciile de Pinus, ceea ce impune concluzia indiscutabilă că în Pinus are loc transformarea compusului (XII) în compusul (XVI) printr-un proces metilant. În fine, în legătură cu acest proces metilant, atragem atenţia asupra unui posibil rol interdictiv al său, după cum, de asemenea, insistăm şi asupra faptului că gruparea fenolică -OH din poziţia 5 nu este supusă unui proces similar. Consecinţa imediată a acestui fapt este existenţa între această grupare -OH şi gruparea CO din poziţia 4 a unei L_H (legături de hidrogen). Despre stabilirea unei alte L_H între aceeşi grupare CO şi gruparea -OH alcoolică din poziţia 3 nu este oportun să se pună problema având în vedere faptul că acea grupare -OH este de regulă derivatizată (de cele mai multe ori prin glicozilare). Revenind însă la seria noastră de compuşi, acum însă din punctul de vedere al structurii ligninice, vom face observaţia că în timp ce, din punct de vedere al structurii floroglucinice compuşii se prezintă ca fiind la sfârşitul procesului evolutiv, din punctul de vedere al structurii ligninice compuşii (XII),(XIII), (XIV) şi (XV) se aşează pe un ax (grafic, axul vertical al figurii) al hidroxilării corespunzător unor etape evolutive cunoscute (şi notate de noi O,I,II,III). În mod analog acestei serii, în figura 2, compuşii (XVIII) şi (XIX) formează o altă serie evolutivă deosebit de interesantă prin faptul că reprezintă o etapă anterioară, din punctul de vedere al evoluţiei componentei fluoroglucinice (seria în care lipseşte gruparea -OH fenolică din poziţia 5). Existenţa acestor două serii a fost constatată şi în cazul proantocianilor (din care de altfel şi afirmăm că aceşti compuşi ar proveni prin oxidare). În privinţa componentei ligninice se observă existenţa ultimilor doi termeni (II şi III). Dispariţia (sau în orice caz reducerea frecvenţei lor în natură) a primilor doi termeni (O şi I) se explică tocmai prin vechimea acestei serii care, aşa cum este şi normal, a supravieţuit numai prin ultimii săi termeni de evoluţie (II şi III). Considerând însă aceste două serii de compuşi trebuie să facem observaţia că ei se plasează din punct de vedere al evoluţiei componentei ligninice în stadiile O, I, II, şi III numai din punctul de vedere al amplasamentului grupelor -OH fenolice. Dar este deosebit de caracteristic faptul că apartenenţa la acele stadii evolutive (de fapt II şi III) nu se produce pentru aceşti compuşi (dihidroflavonoli) până la cap, adică şi prin metilare. Acest fapt constituie, după convingerea noastră o dovadă

că este vorba nu de compuși cu structuri definitive ci cu structuri tranzitorii, care se așternîn drumul unei căi metabolice. Există însă, în afara acestor compuși care se plasează în cadrul unei anumite ordini metabolice și unii compuși ale căror structuri au aspecte ceva mai particulare (și tocmai din acest motiv) deosebit de interesante. Sunt compuși cărora le putem acorda în mod corect calificativul de fosile biochimice și a căror prezentare va fi făcută în continuare. Primul dintre acești compuși, compusul (XX) este interesant pentru faptul că se află în zona de interferență a metabolismului flavonic și a celui izoprenic. În această privință este semnificativ faptul că, deși din punct de vedere al structurii floroglucinice compusul este la capătul evoluției sale, totuși, din punct de vedere al structurii ligninice, el se află abia în stadiul I. În privința metabolismului izoprenic se poate constată aceeași poziție de început, exprimată prin prezența grupei -OH alcoolice plasată la atomul de carbon terțiar. Această poziție exprimă posibilitatea formării deshidratante a unei legături duble fie între atomul de carbon terțiar și cel primar (unul dintre cei doi ai grupelor metil), fie între atomul de carbon terțiar și cel secundar. Inutuil să mai precizăm faptul că formarea unor asemenea legături duble ar plasa cei doi compuși în categoria (acum evident formală) a produșilor izoprenici de adiție de tip 1-2 (la legătura dublă nesubstituită a sistemului dienic) și respectiv de tip 1-4 (cu fixarea radicalului arilic tot la extremitatea legăturii duble nesubstituite). În fine, în forma în care se prezintă, compusul ar putea elimina apă între cele două grupe OH (cea fenolică din poziția 7 și cea alcoolică de la catena izoprenică). În acest fel ar lua naștere un al doilea ciclu piranic, structură deosebit de caracteristică fenolilor izoprenilați [3]. De altfel, același rezultat s-ar obține și prin adiția la cele două olefine a grupării fenolice -OH din poziția 7. Insistăm asupra acestor posibile procese datorită faptului că ele sunt foarte caracteristice perioadei de început a metabolismului nu numai izoprenic dar și flavonic. Ceva mai mult, la izoflavone (care sunt, din punct de vedere evolutiv, compuși mai rudimentari decât flavonele). În temeiul acestor considerații credem că acest compus își datorează poziția de fosilă biochimică nu numai apartenenței concomitente la cele două metabolisme (flavonic și izoprenic) dar și faptului de a fi rămas înaintea etapei de piranizare izoprenică (termenul prin care noi desemnăm formarea unui ciclu piranic între o grupare -OH fenolică și un radical izoprenic sau echivalent, aflat în poziția orto). Importanța acestui compus constă tocmai în faptul că el are o structură generală flavonică foarte caracteristică în privința ambelor componente structurale. Nu mai puțin interesanți, însă, sunt și compușii (XVII) și (XXI) cu atât mai interesanți cu cât sunt ambii produși de unul și același taxon (Albizzia odoratissima). În privința compusului (XXI) facem observația că este din punctul de vedere al componentei ligninice, un compus normal având o repartiție a grupelor -OH fenolice, corespunzând poziției evolutive II, dar constatându-se, ca și în cazul celorlalți compuși, absența grupei metil caracteristice. Elementul cel mai remarcabil al structurii acestui compus îl constituie însă tocmai structura particulară a componentei floroglucinice. Spunem floroglucinice, dar trebuie să constatăm că mai corect ar fi să spunem antifloroglucinice deoarece pozițiile grupărilor fenolice în loc să fie 5 și 7 sunt 6 și 8, așa ca și cum inserția ciclului piranic (vezi săgețile din figura 3) s-ar fi inversat. Indiferent de felul cum vom califica această situație, trebuie să reținem însă ca esențial faptul că structura acestei părți a moleculei este deosebit de profund alterată în raport cu modelul structural normal. În fine, considerând compusul (XVII), remarcăm structura absolut normală a componentei sale floroglucinice însă pe cea foarte particulară a structurii ligninice. Optăm pentru considerarea sa ca un compus din clasa fosilelor biochimice, deoarece credem că este vorba de un plan structural (al componentei ligninice) de o mare vechime pe care l-am considera chiar ca fiind arhetipal. În favoarea acestei idei aducem argumentul că acest compus este produs de Abizzia în timp ce compusul similar oxidat (morina) este produs de Morus, taxoni care fac parte din familii foarte diferite. Ceva mai mult grupele -OH alcoolică din poziția 3 și -OH fenolică din poziția 2' pot reacționa prin eliminare de apă ducând la un compus de tipul cianomaclurinei (și nu numai al ei). Acest fapt sugerează cu insistență faptul că asocierea celor două poziții (3 și 2') nu este un capriciu metabolic al unor specii bizare ci mai curând vestigiul unei căi metabolice încercate și abandonate (dar rămasă în memoria câtorva specii foarte diferite - de aici generalitatea - sub forma acestor compuși). În privința grupei fenolice -OH din poziția 2' facem precizarea că o considerăm rezultatul unui proces oxidrilant al compusului (XIII). În fine compusul (XVII) este diferit de toți ceilalți compuși prezentați, prin aceea că la nivelul componentei ligninice toți ceilalți compuși, mai puțin compușii (XII) și (XVI), vor putea forma structuri exclusiv *p*-QM-ice în timp ce acest compus este în egală măsură susceptibil de a forma o structură *p*-QM-ică precum și una *o*-QM-ică. Poate că asocierea eterică 3-2' ar avea tocmai caracterul interdictiv de proces de anulare a formării structurii *o*-QM-ice. Existența acestor compuși, cu toate particularitățile care au fost prezentate mai sus, ridică problema logică a înțelegerii rolului pe care îl dețin ei în economia naturală a regnului vegetal, sau altfel formulat: care este sensul metabolic al formării lor? Constituie sinteza lor un scop în sine sau este vorba numai de realizarea unei etape aflată pe drumul unei anumite căi metabolice? Este existența lor consecința trecerii de la un punct la altul al metabolismului sau este vorba în mod simplu de o eroare metabolică lipsită de semnificație (la modul actual). Răspunsul la o asemenea întrebare nu poate fi disociat de examinarea majorității posibilităților de reacție a acestor compuși. În acest sens considerăm potrivit să se pornească de la posibilitățile de formare a acestor combinații. Aceste posibilități, precum și acelea referitoare la conversia lor se găsesc schematizate în figura 3.

Prin urmare o primă cale ar fi oxidarea dehidrogenantă a proantocianilor -(XXVI), formați la rândul lor prin oxidarea (oxidrilarea) catehinelor -

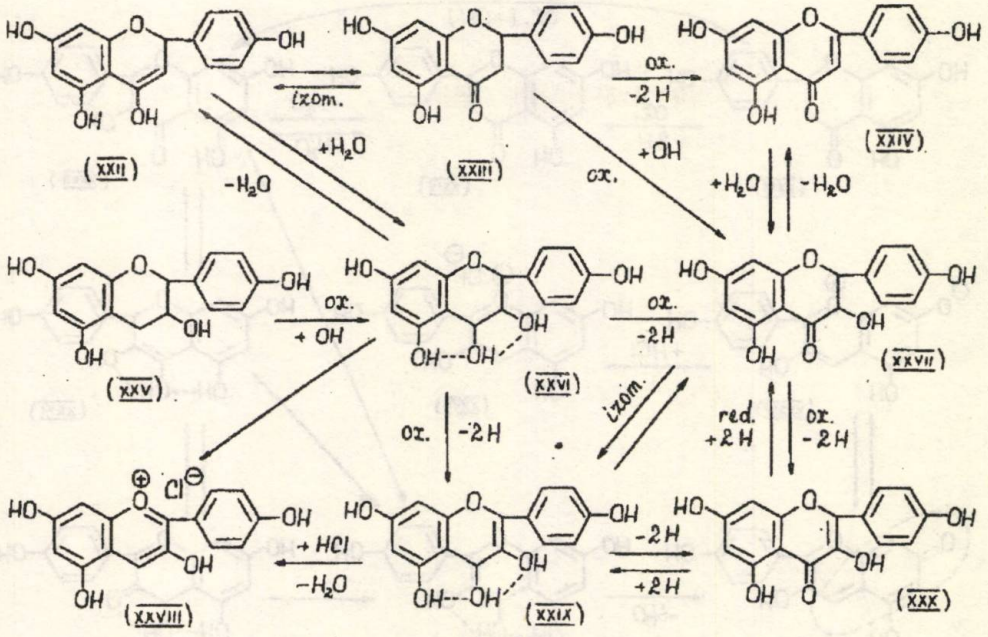


Fig. 3

(XXV). Aceştia (proantocianii) se mai pot forma şi din flavanone -(XXIII) cu care sunt echivalente. Formarea ar decurge prin hidratarea formei enolice -(XXII) a flavanonelor. O altă cale de formare ar fi prin oxidarea (oxidrilarea) directă a flavanonelor sau prin oxidarea indirectă, adică formarea (dehidrogenantă) a flavonelor care sunt echivalentele acestor dihidroflavonoli-(XXVII) prin intermediul unui proces de adiţie a apei. Putem afirma că dihidroflavonolii sunt în realitate kriptoflavone. În fine, hidrogenarea flavonolilor-(XXX) poate fi şi ea o cale de formare a dihidro-flavonolilor, care sub forma izomeră adică izo-dihidroflavonoli-(XXIX) ar putea fi consideraţi în modul cel mai exact ca fiind kriptoantociani, deaoarece eliminarea unei molecule de apă şi adiţia unei molecule de HCl îi transformă în antociani propriu-zişi-(XXVIII). Desigur, în raport cu această cale, trecerea de la proantociani la antociani reprezentată prin săgeată punctată în figura 3 întruneşte aparenţe ceva mai directe de logică, în raport cu modelul clasic. Aparte însă de pretenţia noastră de a fi sugerat un mecanism ceva mai logic pentru această sinteză, cele expuse anterior se constituie într-o posibilă explicaţie a prezenţei flavonelor, flavononelor, flavonolilor şi proantocianilor împreună cu dihidro-flavonolii.

Prin intermediul acestor flavonele pot fi privite în modul cel mai direct drept precursori antocianici sau chiar drept kripto-antociani. Flavonolii şi flavanonele devin astfel şi ei precursori indirecţi ai antocianilor, flavonolii printr-un proces reductiv (hidrogenant), iar flavanonele printr-un proces de izomerizare (la proantociani) urmat de reducere (hidrogenare). În lumina celor discutate credem că putem considera dihidroflavonolii drept intermediarul ultim pe calea sintezei antocianilor. Pentru a dezvolta acest concept, în figura 4 sunt prezentate posibilele căi de realizare a acestui drum metabolic.

Începutul acestui proces îl constituie, în mod foarte probabil, oxidarea flavanonei-(XXIII) care provine din oxidarea izocatehinei (precursoarea hemloc taninului este o asemenea izocatehină). Această oxidare dehidrogenantă duce la formarea flavonei-(XXIV) prin a cărei hidroliză se va forma dihidroflavanolul-(XXVIII). Acesta se mai poate forma, de asemenea şi prin oxidarea (oxidrilarea) flavanonei. Din acest punct problema principală rămâne înlocuirea grupei cetonice din poziţia 4 cu una alcoolică. Acest lucru se realizează prin procesul izomerizării, care duce la formarea compusului (XXXI) a cărui nouă izomerizare duce la formarea izomerului (XXXII) în care poziţiile celor două funcţiuni CO şi -OH sunt inverse în raport cu structura iniţială-(XXVII). În fine, ultima izomerizare prin care se produce enolizarea grupei CO încheie prima etapă a procesului. De fapt, nu numai compusul (XXXII) ar putea duce la formarea izomerului (XXIX)-kriptoantocianul. În egală măsură ar putea fi considerată şi problema izomerizării compuşilor (XXVII) şi (XXXI). În acest punct evoluţia procesului biosintetic se îndreaptă pe făgaşul aplicării reactivităţii sistemelor *p*-QM-ice. Eliminarea grupei alcolice -OH din poziţia 4 şi a atomului de hidrogen al grupei -OH fenolice din poziţia 7 (evident, sub forma unei molecule de apă) duce la formarea unei structuri *p*-QM-ice deja bine cunoscută din structurile naturale ale dracorodinei şi carofurinei. Formarea acestei structuri (încadrată în figura 4 printr-un contur eliptic punctat) constituie punctul de formare a unui amfion printr-un proces de tautomerizare electromeră foarte uşor de înţeles. Adiţia unui mol de HCL, conform polarităţilor deja stabilite, încheie procesul formării acestei structuri strict antocianice. Aşa cum se poate observa modelul propus nu apelează la nimic deosebit, condiţiile de reacţie fiind pe deplin compatibile atât cu chimismul

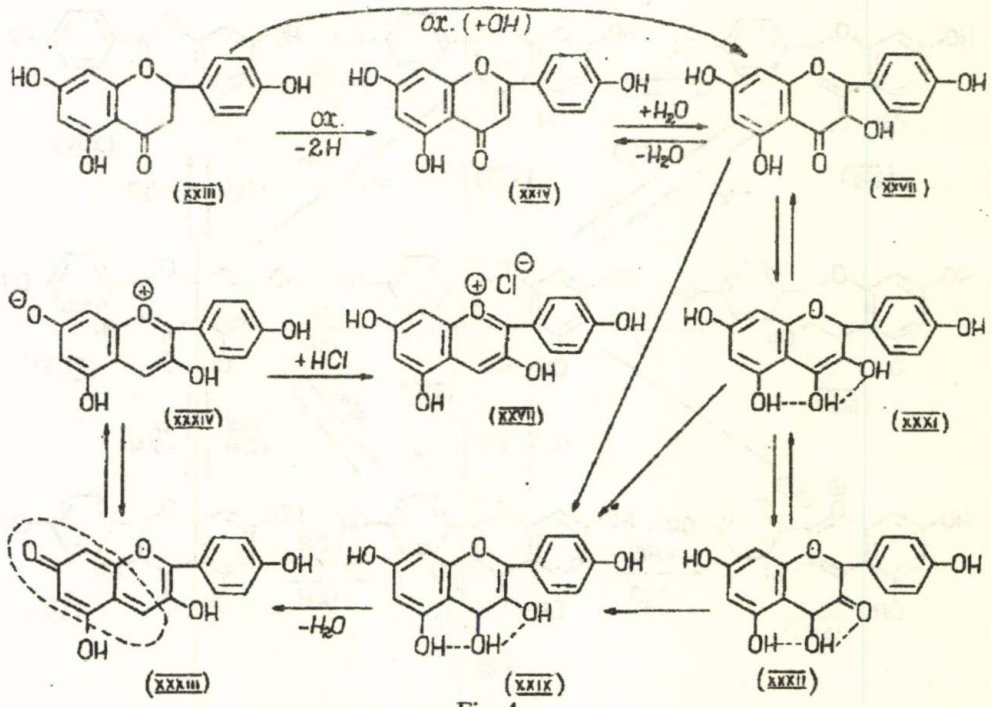


Fig. 4

biosistemelor, cât şi cu repartiţia naturală a compuşilor. În plus credem că prin examinarea mecanismului propus de noi se poate înţelege şi posibilitatea formării din proantociani a unor antociani atipici din a căror structură lipseşte gruparea -OH din poziţia 3. Procesul, aşa cum am mai arătat, comportă o eliminare de apă (OH numărul 3 cu numărul 2) la nucleul piranic şi una la nucleul floroglucinic (H de la OH din poziţia 7 cu -OH din poziţia 4). Implicarea structurilor chinometanice în asemenea căi de sinteză este, aşa cum am arătat, consonantă cu existenţa anumitor compuşi naturali în care asemenea structuri se conservă. Tocmai din acest motiv am considerat asemenea structuri ca având un caracter ancestral chiar şi numai prin prisma principiului genetic al reversiei şi apreciem că utilitatea biotehnologică a acestei precizări poate avea aspecte practice legate de stabilirea celui mai bun curs al dirijării anumitor procese de biosinteză.

M.Zamfir

Bibliografie

1. BODEA, C., "Tratat de biochimie vegetală", II, Ed. Acad. R.S.R.,1965, p.811
2. ZAMFIR, M., - Rev.Chim. (Bucureşti), **45**, nr. 11, 1994, p. 1024
3. ZAMFIR, M.,- Rev.Chim. (Bucureşti) - **44**, nr. 12, 1993, p. 1088

Conjunctură economică

Situaţia agriculturii şi a îngrăşămintelor chimice în Europa de vest

Producătorii de îngrăşăminte chimice din Europa de vest, care au fost afectaţi sever începând cu sfârşitul anilor '80 datorită consumului, a concurenţei puternice şi a preţurilor/profiturilor scăzute, au devenit mai optimişti în ultimul an. La acest optimism au contribuit mai mulţi factori printre care trei sunt cei mai importanţi:

1. După o serie de ani în care s-a înregistrat un declin continuu al consumului (în anul 1992/93 micşorarea livrărilor a fost de 19% resimţind impactul noului regim de reducere a fondurilor de rezervă în agricultura Comunităţii Europene şi al restricţiilor privind mediul), anul 1993/94 a prezentat o stabilitate a consumului de îngrăşăminte şi anume livrările de îngrăşăminte cu azot şi cu potasiu au crescut iar cele de îngrăşăminte cu fosfor au scăzut.

2. Pentru anul 1994/95 s-a apreciat, pentru Uniunea Europeană, reducerea fondurilor de rezervă în ceea ce priveşte terenul arabil, de la 15% la 12%. În anul agricol 1995/96 proporţia va reveni la 15% în cazul în care statele membre nu vor decide alte schimbări. Reducerea propusă iniţial a fondurilor de rezervă a terenurilor arabile, de către ministerele agriculturii din Uniunea Europeană a fost de numai 2%, totuşi în urma presiunilor din partea Franţei şi Marii Britanii, principalele ţări cu piaţă dezvoltată de îngrăşăminte, s-a introdus o scădere de 3%. Reformele în politica agriculturii din Comunitatea Europeană au dus la intrarea în fondurile de rezervă, începând cu anul 1991, a aproximativ 5,9 mil. ha teren arabil. Astfel producţia de grâu a scăzut cu aproximativ 20 mil. t la aproximativ 163 mil. t în 1994 şi astfel s-a remarcat o scădere substanţială a cererii de îngrăşăminte în Europa de vest. Reducerea fondurilor de teren arabil va duce la refolosirea a 1,05 mil. ha teren. Astfel se prevede o creştere a producţiei de grâu de 3,5 mil. t.

3. Cel mai semnificativ motiv, însă, al optimismului în industria de îngrăşăminte din Europa de vest îl constituie reducerea afluxului de materiale la preţ scăzut din C.S.I. Şeful sectorului de îngrăşăminte chimice de la compania BASF, Dieter Thomaschewski, menţionează că reducerea ofertei de amoniac va duce la reducerea importului de îngrăşăminte chimice din C.S.I. şi din alte ţări din Europa de est încă din 1994, în timp ce o serie de instalaţii îşi vor înceta activitatea. În aceste condiţii se crede că supracapacitatea instalaţiilor de îngrăşăminte din decada trecută va deveni, în prezent, benefică.

Fertilizer International, nr. 339, nov. 1994, p. 8
Phosphorus and Potassium, nr. 194, nov./dec. 1994, p. 10

L.P.

Sancţionarea producătorilor de îngrăşăminte chimice din Polonia

Biroul anti-monopol al guvernului polonez a amendat trei producători de îngrăşăminte pentru mărirea preţurilor pe pieţele interne. Biroul declară nepotrivit ca firmele să acţioneze ca un cartel în creşterea preţurilor simultan la azotatul de amoniu pentru a coincide cu creşterea sezonieră a cererii şi a măsurilor de precauţie pentru credite la fermieri.

Trei producători şi anume: Zaklady Azotawe Pulawy, Zaklady Azotowé Wloclawek şi Zaklady Azotowé Tarnowere, au fost de asemenea acuzaţi de împărţirea pieţei între ei. Decizia impunerii penalităţilor adoptând o investigare a 13 companii, incluzând şapte companii de îngrăşăminte, a stabilit motivele creşterii preţurilor îngrăşămintelor între decembrie 1993 şi februarie 1994. Desminţind imputările privind complotul pe piaţă, firma Pulawy a depus contestaţie împotriva amenzii de 16 mrd. zloţi (700 000 $) impuse acesteia. Altor firme li s-au impus amenzi mai mici. Astfel Wloclawek trebuie să plătească 9 mrd. zloţi (390 000 $) şi Tarnow 300 mil. zloţi (13 000 $).

Fertilizer International, nr. 339, nov. 1994, p. 8

L.P.

Piaţa pesticidelor în principalele ţări producătoare

Pieţele pesticidelor în Europa de vest au fost sub o considerabilă presiune în ultimii 4-5 ani, în cea mai mare parte datorită efectelor EU Common Agricultural Policy. Ţările afectate mai mult au fost Franţa şi Germania, principalele ţări furnizoare de pesticide pe pieţele europene, ale căror vânzări în 1993 au scăzut cu ~ 30% în comparaţie cu 1991. Totuşi au fost unele semne de îmbunătăţire a situaţiei în anul 1994. De exemplu, UNCAA principalul grup de aprovizionare a cooperativelor agricole din Europa, care controlează peste 40% din piaţa agrochimică în Franţa, s-a bucurat de o semnificativă recuperare în anul 1994. Astfel vânzările sale de produse agrochimice în anul agricol 1993/94 (până la sfârşitul lunii iunie 1994) au totalizat 4,25 mrd. franci francezi (FF) cu 8,5% mai mult decât în anul anterior.

Vânzările de produse agrochimice în Statele Unite, în contrast cu vânzările din Europa de vest, au crescut din 1990. Rezultatele provizorii au demonstrat că şi anul 1994 a fost bun, în special în ceea ce priveşte erbicidele pentru culturile de cereale şi fasole soia. Deşi piaţa Japoniei a fost staţionară timp de mai mulţi ani, multe companii japoneze au înregistrat creşteri importante în ultimii ani. Această situaţie a fost generată de creşterea exportului atât în ţările în curs de dezvoltare unde ajutorul japonez este esenţial , cât şi în ţările dezvoltate unde noile produse japoneze au avut un rol important. De asemenea, companiile multinaţionale de pesticide au fost foarte active în anul 1994 în Orientul Îndepărtat în special în China, unde Ciba şi Zeneca sunt printre companiile care au stabilit importante acorduri cu companiile locale. Vietnamul este, de asemenea, în atenţia producătorilor şi a companiilor comerciale.

În tabelul 1 se prezintă evoluţia vânzărilor de pesticide în Statele Unite şi principalele ţări din Europa de vest.

În tabelul 2 se prezintă valoarea vânzărilor de pesticide ale principalelor firme pe plan mondial, în ordinea importanţei acestora în anul 1993.

Tabelul 1
(mil. $ - în afara fabricii)

Țara	1990	1991	1992	1993	Schimbări % 1993-1990
Statele Unite	5 349	5 735	6 352	6 810	+27
Franța	2 420	2 200	1 990	1 759	-27
Germania	1 150	1 151	1 006	822	-30
Marea Britanie	762	738	640	658	-14

Tabelul 2
(mil. $)

Poziția 1993	Compania	1991	1992	1993	Schimbări % 1993-1991
1	Ciba-Geigy	2 920	2 940	2 790	-4
2	Du Pont	1 768	1 930	2 014	+14
3	Zeneca	2 412	2 037	1 950	-19
4	Monsanto	1 551	1 647	1 936	+25
5	Bayer	1 927	1 921	1 790	-7
6	Rhône-Poulenc	1 958	1 939	1 756	-9
7	Dow Elanco	1 593	1 580	1 604	+1
8	Hoechst	1 356	1 359	1 355	-
9	BASF	1 225	1 185	1 149	-6
10	American Cyanamid	890	1 000	1 100	+24
11	Sandoz	806	874	890	+10
12	Schering	918	818	703	-24
13	Shell	786	700	700	-11
14	Kumiai	405	437	501	+24
15	FMC	445	455	468	+5
16	Ishihara	346	354	433	+25
17	Sumitomo Chemical	400	417	423	+6
18	Sankyo	358	374	417	+17
19	Rhom & Haas	361	383	409	+13
20	Nihon Nohyaku	328	359	407	+24

Anul 1993 s-a remarcat printr-o activitate remarcabilă în domeniul fuzionărilor și achiziționărilor ca de exemplu achiziționarea afacerilor din domeniul pesticidelor ale companiei Shell de către compania Cyanamid și fuzionarea activităților companiilor Hoechst și Schering pentru a forma Agr EVO.

Deși în anul 1994 nu au fost multe fuzionări și achiziții, au existat unele dezvoltări semnificative, îndeosebi în ceea ce privește pesticidele generice. Grupul MTM din Marea Britanie, care produce materiale chimice speciale a vândut cota-parte referitoare la produse agrochimice, companiei United Phosphorus Ltd (UPL) din Bombay, India cu 10,5 mil. £ (16,1 mil. $) în august 1994. Aceasta a fost principala achiziționare a companiilor chimice indiene din Europa. ULP, care are vânzări în valoare de aproximativ 100 mil. $, este una din primele 10 companii principale producătoare de pesticide pe plan mondial și achiziționarea de la MTM va adăuga vânzări în valoare de 33 mil. $. Companiile multinaționale din domeniul cercetării, au renunțat în ultimul timp la orice activitate în domeniul pesticidelor generice însă de curând această situație s-a schimbat. Astfel Dow Elanco a încheiat, în aprilie 1994, un acord cu compania italiană Industria Prodotti Chimici Sp. A (IPiCi) pentru vânzarea erbicidelor pe bază de dinitroanilină și intermediarii acesteia. IPiCi fabrică și comercializează trifluralin, benfluralin și intermediarii acestora. Aceste produse au fost inițial descoperite de Elanco, însă patentul a expirat cu câțiva ani în urmă. Deoarece patentul a expirat, aproximativ 12 companii au început să producă și să vândă trifluralin. Printre aceste companii sunt cuprinse Makhteshim-Agan, Bharat, Budapest Chemical, Defensa, MTM, Nufarm și Sanachem.

În urma acordului dintre IPiCi și Dow Elanco s-a format

compania Dintec. Aceasta cuprinde firma Dintec Agrichemicals-responsabilă pentru comercializarea trifluralinului şi benfluralinului şi a intermediarilor respectivi în America de Nord-şi firma Dintec Agroquimica care este responsabilă cu vânzările în restul lumii.

La 17 octombrie 1994, Dow Elanco a semnat un acord şi cu altă companie producătoare de pesticide, National Organic Chemical Industries Ltd, (Nocil), Bombay pentru o fuzionare în proporţie de 50:50 pentru fabricarea şi comercializarea pesticidelor în India. Nocil intenţionează să-şi separe sectorul pesticidelor din afacerile sale principale în domeniul petrochimic, pentru a-l încorpora în noul acord. Nocil este una din primele cinci companii producătoare de pesticide din India, cu vânzări în valoare de 1,04 mrd. rupii (33 mil. $) în anul 1992/93. Are instalaţii la Lota unde produce în principal patru insecticide - monocrotophos, cypermethrin, phosphamidon şi dichlorvos. Primul produs care va fi fabricat în urma acordului menţionat, va fi chlorpyrifos care va fi vândut de Dow Elanco în Statele Unite şi Marea Britanie.

Activitatea de fuzionare şi achiziţionare în industria farmaceutică a avut implicaţii considerabile pentru protecţia culturilor pe plan mondial. Printre companiile implicate în aceste activităţi sunt American Home Products (AHP), American Cyanamid, Monsanto, Bayer, Agrolinz şi Sandoz Agro Ltd.

În 1994, companiile comerciale din Japonia au fost foarte active în dezvoltarea afacerilor în afara ţării, în domeniul pesticidelor. Printre companiile mai importante implicate în aceste activităţi sunt: Nichimen Corp. şi Sumitomo Corp.

Sumitomo a înfiinţat o filială proprie în Varşovia în septembrie 1994 pentru vânzarea produselor agrochimice. Sumi-Agro Poland Spzoo a început oficial operaţiunile în septembrie 1994 şi noua companie prevede să asigure vânzări în valoare de 10 mil. $/an timp de doi ani. Aceasta va comercializa produse agrochimice în favoarea companiilor japoneze ca de exemplu: Sumitomo Chemical, Nippon Soda şi Sankyo ca şi unor companii din Europa de vest.

Sumitomo treptat va schimba metodele sale realizând afaceri în Europa de est cu scopul de a câştiga "contact închis" cu pieţele şi clienţii locali. Deja a stabilit o filială în domeniul pesticidelor în Ungaria şi o bază în Bulgaria şi are în plan o altă bază în România.

În Statele Unite, Sumitomo Chemical a fost de asemenea activă în anul 1994. Prin filiala sa din SUA, Valent, Sumitomo a înfiinţat o filială în Mexic, Valent de Mexico, în Guadaljara. Compania intenţionează să înfiinţeze şi alte filiale în America Centrală şi de Sud, Argentina şi Brazilia având priorităţi.

Sumitomo de asemenea şi-a dezvoltat prezenţa pe pieţele Orientului Îndepărtat, intensificându-şi activitatea în Singapore, în special în domeniul insecticidelor de uz casnic. Compania intenţionează, de asemenea, să transfere 50% din unităţile de cercetare şi dezvoltare pentru protecţia culturilor în afara ţării, în următorii trei ani. În Europa de vest, Sumitomo îşi intensifică activitatea în anii recenţi, prin achiziţionări de acţiuni în compania nouă de distribuţie din Franţa, Philagro, şi compania Kenogard din Spania. Sunt de asemenea considerate opţiuni de distribuţie directă posibile în Italia şi pe alte pieţe din Europa.

În septembrie 1994, o altă companie comercială japoneză, Tomen Corp. a extins acordurile cu două companii din grupul Sostra şi cu Isagro SpA, în cooperare, pentru consolidarea cercetării şi dezvoltării în domeniul pesticidelor. Cercetarea va fi îndreptată spre dezvoltarea unor noi pesticide, care vor fi destinate vânzării pe pieţele Asiei de sud-est, unde Tomen deţine o mare parte din cifra de afaceri destinată pesticidelor.

Fertilizer International, nr. 339, nov. 1994, p. 19

L.P

Cererea/oferta de gaze naturale în Trinidad

National Gas Company (NGC), un grup japonez de investitori a efectuat un studiu asupra situaţiei metanolului din Trinidad şi au considerat că va fi posibilă construirea celei de a patra instalaţii. Aceasta se pare că va fi localizată într-o zonă industrială la Brighton, în sud-vestul ţării.

Trebuie să se ţină seama însă că toate proiectele viitoare vor depinde de disponibilitatea de gaze naturale. În tabelul 1 se prezintă perspectivele balanţei cerere/ofertă pentru gazele naturale în Trinidad.Nu este cuprinsă însă instalaţia de amoniac planificată de compania Farmland

Tabelul 1
(mil. c.f.*/zi)

Domeniul	1994	1995	1996	1997	1998
Generare de energie	135	143	144	145	146
Îngrăşăminte	251	251	251	251	251
Metanol	95	92	112	152	152
Alte domenii consumatoare	93	149	158	159	160
Consumatori mici	14	14	15	15	15
Total cerere	588	649	679	722	724
Balanţă cerere/ofertă	7	8	11	40	38

*c.f. - cubic feet

Industries, Kansas care va fi construită în Trinidad (La Brea) şi va intra în funcţiune peste doi ani. Operând la capacitatea totală, noua instalaţie de îngrăşăminte poate consuma aproximativ 57 mil. c.f./zi gaze naturale.

Nitrogen, nr. 212, nov./dec. 1994, p. 17

L.P.

Explozie care a distrus instalaţia de metanol de la Pasadena, Texas

Preţurile metanolului, care deja se aflau într-o spirală dramatică în ultimele luni ale anului 1994 în Statele Unite, s-ar putea să fie împinse chiar mai sus în urma exploziei la instalaţia companiei Enron, cu o capacitate de 415 mii t/an de la Pasadena Texas. Explozia s-a produs la 12 octombrie 1994 şi a cauzat pagube mari instalaţiei, care, atunci când a fost în funcţiune constituia aproximativ 7% din producţia totală de metanol din SUA. Compania Enron a cumpărat instalaţia în anul 1980.
Enron a lansat o investigare a cauzelor exploziei, care a distrus, de asemenea, instalaţia chimică alăturată a companiei Aristech Chemical Corp. Cercetările continuă. Enron menţionează că aproximativ jumătate din producţia instalaţiei a fost utilizată pentru producţia de MTBE în instalaţia sa de la Morganspoint, lângă Houston. Restul de 50% din producţia de metanol era cumpărat de un client. Operaţiunile în instalaţia de MTBE continuă în viitorul apropiat deoarece compania are un disponibl suficient depozitat la Morganspoint.

Nitrogen, nr. 212, nov./dec. 1994, p. 16

L.P.

Descoperirea unor rezerve de gaze în Columbia

Columbia îşi măreşte importanţa printre ţările din America Latină prin potenţialul său major de gaze naturale. British Petroleum (BP) şi Amoco au anunţat recent descoperirea a două zăcăminte de gaze. După aprecierile companiei BP, estimările la nivel mediu ale rezervelor recuperabile din zăcămintele de gaze naturale şi condensat, descoperite recent sunt de aproximativ 5 trilioane c.f. gaze şi 250 mil. barili condensat.
Se estimează că rezervele de gaze naturale ale Columbiei sunt de aproximativ 10 trilioane c.f., însă producţia din 1993, (pe baza studiului companiei BP asupra gazelor naturale pe plan mondial), a fost de 194,8 mil. c.f.
Zăcământul descoperit de BP se află la Volcanera, aproximativ 100 mile nord-est faţă de Bogota. O sondă, Panto Sur - 1 este în prezent pe cale să determine limitele nordice ale zăcământului şi o a doua sondă, Volcanera-2, a fost planificată pentru secţiunea sudică, la sfârşitul anului 1994. Şeful executiv al explorării descrie Volcanera ca o descoperire deosebită într-un moment când Columbia este pe cale de a-şi mări rapid consumul de gaze naturale şi de a extinde infrastructura gazelor sale. Acesta mai menţionează că cererea de gaze în Columbia se prevede să crească cu peste 10%/an în următorii cinci până la zece ani. În aceste condiţii, piaţa se va dezvolta incluzând sectorul industrial şi casnic precum şi generarea energiei.
Descoperirea companiei Amoco este localizată la Middle Magdalena Valley, aproximativ 125 mile nord de Bogota. Compania menţionează că noul zăcământ conţine un potenţial seminificativ de gaze naturale şi condensat. Sonda Opon-3 a testat 43 mil. c.f./zi gaze. Este planificată o a doua sondă.

Nitrogen, nr. 212, nov./dec. 1994, p. 17

L.P.

Descoperirea unor zăcăminte de gaze naturale în Vietnam

Compania British Petroleum a anunţat, în numele asociaţiei cuprinzând ONGC-VL/BP/Statoil Aliance, descoperirea a două mari zăcăminte de gaze naturale aproximativ la 350 km de coasta de sud-est şi anume la Ho Chi Minh, Vietnam. Deşi rezultatele evaluării sunt încă în studiu, zăcămintele sunt estimate să conţină rezerve totale de gaze recuperabile de 2 trilioane c.f. Compania BP are în plan să transporte prin conductă gazul până la coastă, în zona oraşului Ho Chi Minh unde poate fi utilizat de sectorul industrial, în instalaţiile de îngrăşăminte chimice, printre altele, şi posibil pentru generarea energiei. Partenerii din asociaţie (ONGC-VL 55%; BP 30% şi Statoil 15%) vor realiza lucrările de explorare şi se vor implica în activităţile de evaluare în Vietnam printr-un acord de participare la producţie cu Petrovietnam, companie de stat în domeniul ţiţeiului şi gazelor.
Cele două zăcăminte se află la Lan Tay (West Orchid) şi Lan Do (Red Orchid). Gazele vor avea o productivitate înaltă, asigurând un ritn al fluxului de peste 80 mil. c.f./zi în operaţiunile de testare. Gazele descoperite se prevăd să aibă un rol foarte important în aprovizionarea pieţei interne a Vietnamului. BP şi Statoil vor colabora cu autorităţile guvernamentale pentru a asigura o dezvoltare comercială rapidă. Dezvoltarea exploatării zăcămintelor va necesita poziţionarea unei conducte sub apă, de la Nam Con Basin la coastă, de unde este transportat la Ho Chi Minh.

Nitrogen, nr. 212, nov./dec. 1994, p. 16

L.P.

O nouă instalaţie de metanol în Iran

Iranul, care este pe locul doi pe plan mondial în ceea ce priveşte rezervele de gaze naturale şi care a produs aproape 1 trilion c.f. gaze naturale în 1993, are în plan construirea unei instalaţii de metanol cu o capacitate de 660 000 t/an în zona bogată în gaze, pe insula Kharg aflată în Golful Persic în apropiere de graniţa dintre Iran şi Irak. Instalaţiile de ţiţei şi gaze de pe insula Kharg au fost grav avariate în timpul războiului dintre Iran şi Irak, însă au fost deja restaurate. Compania Lurgi AG prevede să încheie un contract pentru furnizarea lucrărilor de inginerie de bază şi tehnologia pentru noua instalaţie de metanol de pe insula Kharg. Lucrările de construcţie se prevăd să înceapă la începutul anului 1995. Alături de instalaţia de metanol va fi construită şi o instalaţie de acid acetic cu o capacitate de 50 mil. t/an, în timp ce o instalaţie de MTBE va fi construită în apropiere, pe continent, la Bandar Khomeini. Conform rapoartelor, aproximativ 2/3 din metanolul produs în noua instalaţie va fi destinat exportului, iar restul va aproviziona instalaţia de MTBE.

Nitrogen, nr. 212, nov./dec. 1994, p. 16

L.P.

Informaţii tehnico-ştiinţifice

Proiectarea instalaţiilor de metanol cu costuri scăzute

Încălzitorul instalaţiei de reformare cu abur şi echipamentele sale corespunzătoare într-o instalaţie de metanol la scară mondială însumează aproximativ o treime din costul investiţiilor din instalaţie. Numai pentru secţiunea radiantă sunt necesare 40% din costuri pentru încălzitorul de la partea superioară, camera de ardere plus arzătoarele şi tubul reformerului; 60% sau mai mult sunt necesare pentru tuburile verticale ale reformerului, umplute cu catalizator şi pentru distribuitoarele şi ţevile de admisie şi evacuare.

A.M. Dark, directorul tehnic al Dolphin Development Company, Beaconsfied, Anglia, descrie cum trebuie proiectat ansamblul de tuburi ale instalaţiei de reformare cu abur cu scopul de a reduce costul interioarelor secţiunii radiante.

În tabelul 1 se prezintă costurile componentelor convenţionale pentru un singur ansamblu de tuburi ale instalaţiei de reformare, numai pentru materiale, fiind excluse costurile încovoierii, sudării şi montării ansamblului de tuburi individual în serii de tuburi şi distribuitoare.

Se observă că tubul instalaţiei de reformare şi catalizatorul au costurile cele mai mari şi de aceea trebuie cercetat ce se poate face pentru ca aceste costuri să fie reduse.

Gradul de încălzire al fiecărui tub vertical al reformerului din secţiunea radiantă demonstrează suprafaţa de transfer a căldurii atât pentru preîncălzirea amestecului de materie primă - gaze naturale şi abur la temperatura de reacţie, cât şi pentru transferul căldurii endotermice din reacţie.

Există trei căi importante pentru reducerea costului acestei suprafeţe de transfer al căldurii, atât direct cât şi indirect şi anume:

- adoptând o grosime minimă a tubului;
- micşorând debitul căldurii absorbită;
- creşterea fluxului mediu de căldură în kcal/h $\cdot m^2$ în zona superficială interioară a tuburilor.

Aceste trei opţiuni sunt descrise în articol. După cum s-a observat în tabelul 1, a doua componentă cu costuri mari o reprezintă catalizatorul. Performanţa tuturor catalizatorilor este mult dependentă de temperatură şi presiune. În general activitatea catalizatorului creşte odată cu temperatura şi în operaţiunile din instalaţie este posibilă compensarea pierderii activităţii catalizatorului după o perioadă mare de timp, prin creşterea temperaturii interioare, într-un reactor exotermic cu strat fix. Totuşi, pentru orice reacţie chimică endotermică, de exemplu reformarea cu abur a gazelor naturale, temperatura nu este un factor important în determinarea volumului catalizatorului şi deci, nici în costul catalizatorului. În schimb, presiunea constituie un factor important în reformarea cu abur. Astfel, s-a luat ca exemplu volume de catalizatori relative pentru instalaţii de reformare tipice, funcţionând cu presiuni de evacuare cuprinse între 5 şi 25 kg/cm^2a. S-a constatat că volumul catalizatorului necesar va fi dublat în timp ce presiunea de evacuare în instalaţia de reformare cu abur este redusă de la 25 kg/cm^2a la 5 kg/cm^2a. În scopul de a realiza o conversie specifică a gazului natural - aproximativ 3,5 mol - % (pe bază de gaz uscat)- în gaz de sinteză la o anumită presiune, este necesar un volum fixat de catalizator pentru reformarea cu abur, plus o suprafaţă minimă de transfer de căldură în tub pentru a realiza căldura sensibilă necesară şi căldura endotermică din reacţie. Experienţele au arătat că în cazul presiunilor de evacuare de ~ 25 bar la tuburi cu diametrul interior de 100 mm, volumul actual de catalizator în tubul încălzit va fi mai mult decât suficient şi suprafaţa de transfer a căldurii interioare va fi cea care controlează conversia gazului natural. Totuşi, în cazul presiunii de evacuare de ~ 5 bar, volumul catalizatorului va fi cel care controlează gradul conversiei, nu suprafaţa de transfer de căldură. Această acţiune combinată a celor două cerinţe, şi anume, volumul catalizatorului şi suprafaţa de transfer a căldurii în interiorul tubului pot fi adaptate prin varierea diametrului interior al tubului vertical al instalaţiei de reformare cu abur. Pentru prima încercare la un proiect cu costuri de investiţii mai scăzute, în condiţiile presiunii de evacuare de 13,5 kg cm^2a şi 830°C, aceleaşi performanţe înalte ale aliajului 25 Cr 35 Ni - Nb ca în instalaţia convenţională, va permite un flux de căldură mediu de 75 000 kcal/h . m^2 cu o grosime a peretelui tubului de minim 6 mm faţă de 67 000 kcal/h • m^2 cu o grosime a peretelui tubului de minim 10 mm, în instalaţia convenţională. Noua configuraţie a tuburilor este (8 x 44) = 352 tuburi,

Tabelul 1

Componentele ansamblului de tuburi	Costul materialelor, $	Structura costului, %
Secţiunea distribuitorului (header) de admisie	75	0,9
Ţevi de admisie (diametru nominal 1,25")	200	2,4
Tubul instalaţiei de reformare	5900	70,9
Catalizator	1500	18,0
Ţevi de evacuare (diametru nominal 1,25")	200	2,4
Secţiunea distribuitorului de evacuare	450	5,4
Total	8325	100,0

diametrul interior 120 mm cu o lungime încălzită a acestora de 10 m.
Reducând puțin presiunea de evacuare și temperatura, devine posibil din punct de vedere tehnic utilizarea unui aliaj mai ieftin HK 40 25 Cr 20 Ni. Astfel apare o nouă reducere a costului. În acest caz costul tuburilor devine 1,20 mil. $, iar costul catalizatorului crește la 0,68 mil. $ ceea ce înseamnă un total de (1,20 + 0,68) mil. $ = 1,88 mil. $ față de 2,80 mil. $ în instalația convențională.
În concluzie, economia de costuri este de aproape 1 mil. $. Articolul cuprinde și alte date.

Nitrogen, nr. 212, nov./dec. 1994, p. 35

L.P.

Un nou potențial pentru metanol

În anul 1992, doi oameni de știință din America au anunțat o foarte importantă descoperire pentru industria metanolului. Când soluția apoasă de metanol este utilizată ca un spray foliar, mai ales în plin soare, aceasta intensifică creșterea plantei și reduce pierderea apei din aceasta. Testele realizate în culturile de bumbac din Arizona, de exemplu, au arătat că aplicarea multiplă a soluției de metanol (10-15%) micșorează consumul de apă la jumătate în culturile de bumbac. Randamentele culturii cresc cu 30-100% și plantele se maturizează cu două până la patru săptămâni mai devreme. În cazul vegetalelor, fructelor și cerealelor, când sunt tratate frunzele cu soluție de metanol, nu numai că se îmbunătățește cantitatea ci de asemenea, calitatea acestora. Vegetalele și fructele sunt mai bune și mai zemoase, în timp ce cerealele sunt mai bogate iar frunzele și florile sunt pline de sevă.
Metodele de aplicare și nivelul corespunzător de metanol în sprayul foliar se stabilesc după tipul de plantă. Unul din factorii importanți a fost stabilirea curbei toxicității metanolului pentru diferite plante. În cazul unor plante a fost necesară adăugarea azotului în soluția de metanol, iar în cazul plantelor expuse la vânt sau la umbră trebuie să se adauge 0,1% glutamat de sodiu sau glicine în soluția de metanol.
Următoarea treaptă a acestei descoperiri a fost dezvoltarea tehnologiei și formulării astfel încât sprayul foliar pe bază de metanol să poată fi utilizat de fermieri. Deoarece sprayul este, în special, benefic pentru creșterea plantelor când este aplicat în plin soare, acesta va putea avea un rol important în dezvoltarea agriculturii în regiunile aride și semiaride pe plan mondial. Implicațiile evidente aici le constituie impactul pe care spray-ul foliar pe bază de metanol îl poate avea asupra alinării foamei pe plan mondial.
Totuși industria de metanol, în general, nu a acceptat provocarea dezvoltării acestei importante descoperiri. În prezent, numai Caribbean Methanol Company (CMC) și Trinidad & Tobago Methanol Company (T&TMC) constituie singurii doi producători de metanol care sunt implicați activ în cercetarea proiectului pentru agri-metanol.
Aceste companii, în colaborare cu Universitatea din West Indies, inițiază investigații pentru utilizarea spray-ului foliar pe bază de metanol încă din 1993. Încurajați de faptul că acest spray este corespunzător climatului sub-tropical, în urma testelor controlate, programele de cercetare sunt, în prezent, îndreptate spre stadiul de testare în câmp.
Alte programe de cercetare sunt realizate în universitățile din Wyoming, Maryland și Massachusetts, însă nu există suport din partea industriei.
Cercetătorii americani au testat sprayul foliar pe bază de metanol pe diferite culturi: bumbac, grâu, orz, tomate, căpșuni, varză creață, palmier, pepene și trandafiri de grădină, prin teste controlate și teste în câmp. După testele de laborator cu metanol pe un tip de alge, s-a dovedit că metanolul alături de fotosinteză, a constituit componentul "cheie" al creșterii. Au fost realizate studii de teste inițiate în timpul verii pe un teren agricol irigat în deșertul Maricopa Country din Arizona. Teste preliminare au fost făcute în culturile de bumbac, unde s-a constatat că un singur tratament foliar cu 30% metanol și 0,1% agent de suprafață, a mărit frunzele și înălțimea plantelor, după două săptămâni de la aplicare a spray-ului. Au fost utilizate echipamente și mașini agricole convenționale pentru aplicarea metanolului pe o zonă largă. Pentru aplicarea în serie s-a utilizat un sistem de irigare cu spray-ul (sub formă de ceață) pe deasupra.
Pentru a preveni leziuni ale frunzelor și pentru a minimaliza frecvența acestora în câmpuri, a fost aplicată pe plante o soluție cu concentrație mai mare cu 5% metanol pentru a stabili răspunsul la doza optimă. A fost stabilită o curbă a toxicității pentru metanol cuprinsă între 1% până la 50% (vol./vol.) metanol în apă pură. La concentrația peste 40% metanol, au fost observate zone brune și vestejirea frunzei după zece zile. O concentrație de 30% metanol în apă nu va distruge frunzele bumbacului.
În articol sunt prezentate și alte exemple precum și alte date.

Nitrogen, nr. 212, nov./dec 1994, p. 27

L.P.

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472.101.600.680, B.C. Română, Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

PERUSE THE ROMANIAN
PUBLICATIONS

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

Which will keep you informed about the most recent progress achieved in the field of chemical processes ,chemical engineering and chemical equipment research; these magazines also publish articles concerning the production scientifical organization, products quality, new products and grades, technical personnel training and specialization.
On request, the editorial staff can dispatch the whole translation of entire articles or more complete abstracts.

Subscriptions *can be made at the following address:*
CHIMINFORM DATA S.A. ROMANIA, Bucharest 139, Calea Plevnei, sector 6 ,POB 12-202, Telephone :(01)637-65-00/22 or (01)637-25-93, Fax :(01)312-31-60

Subscription price *:US$144/Yr.. for Revista de Chimie*
US$ 60/Yr.. for Materiale Plastice

Your Business Partner is:

RAFIROM S.A.

"RAFIROM" S.A. is a holding company set up in 1991 by reorganizing 24 state-owned companies with industrial, trade, research-engineering, maintenance-repair activities in the field of crude oil processing and petrochemistry.

MAIN ACTIVITIES OF THE COMPANIES ASSOCIATED TO "RAFIROM" S.A.

- Trading activities in the field of supply and distribution of crude oil, petroleum and petrochemical products.
- Production of olefins, aromatics, polymers, elastomers and basic petrochemical products
- Research-engineering in the field of crude oil processing and petrochemistry
- Maintenance-repair in the refining and petrochemical industry
- Production of lube oil additives and corrosion inhibitors
- Crude oil processing in refineries
- Production of catalysts

COOPERATION OPPORTUNITIES IN ROMANIA

The companies associated to 'RAFIROM' S.A.. Holding offer the following cooperation opportunities to the possible partners:

- Building of distribution stations for liquid fuels, including LPG.
- Import of Know-how, technologies, licences, equipment etc.
- Setting up of joint ventures with foreign partners
- Modernization and revamping of existing plants
- Technical-economic expert appraisements

70039 BUCHAREST, 202 A SPL. INDEPENDENŢEI, SECT. 6
ROMÂNIA
Tel: 401-6377320, Telex 11133 rafir r, Fax: 401-3124991
Registered CCI J/40/5755/1991

CHIMINFORM DATA S.A.

mai 1995, vol.46
Chem. Abs.
RCBUAU 46 (5) - 1995
ISSN 0034 - 7752

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

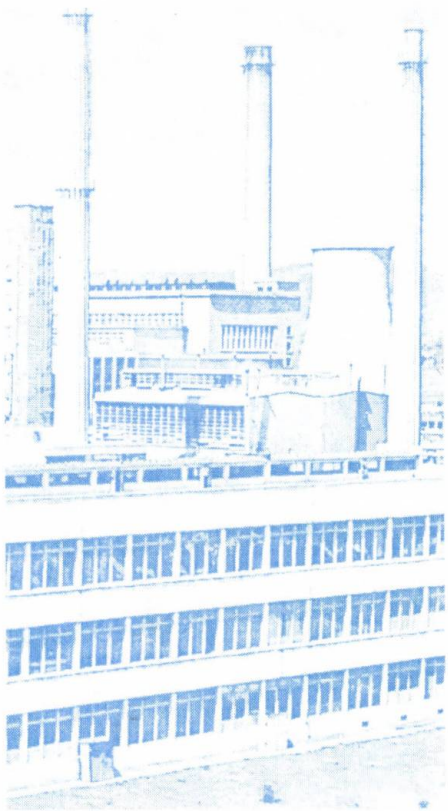
CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICA
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECTIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING - MANAGEMENT

5 '95

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

U. S. G.

S.C. UZINELE SODICE GOVORA S.A.
Râmnicu Vâlcea , Str. Uzinei nr. 1
Telefon: 050/710501, Telex: 48 215
Fax: 050/710504; 068/153382



S.C. UZINELE SODICE GOVORA este cel mai mare fabricant de produse sodice din România. Înfiinţată în 1959, iniţial producând sodă calcinată şi sodă caustică, dispune de o experienţă remarcabilă şi este o firmă cu tradiţie în domeniu.

Produse purtând marca **U.S.G.** sunt exportate în peste 40 de ţări şi sunt recunoscute pentru calitatea lor.

În prezent, gama de produse a **U.S.G.** cuprinde:

- *SODĂ CALCINATĂ (UŞOARĂ ŞI GREA)*
- *SODĂ CAUSTICĂ (LICHIDĂ, BLOC, FULGI)*
- *SITE MOLECULARE*
- *SULFURĂ DE SODIU*
- *SILICAT DE SODIU (LICHID, SOLID)*
- *DETERGENŢI (PULBERE, PASTĂ)*

Tradiţia, experienţa, tehnologia avansată, calitatea superioară a produselor noastre, flexibilitatea şi corectitudinea în afaceri sunt atuurile Uzinelor Sodice Govora.

⇒CONTAŢI PE EXPERIENŢA NOASTRĂ
U.S.G. NU VĂ VA ÎNŞELA AŞTEPTĂRILE !⇐

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

mai 1995
vol. 46, pag. 409 - 508
Chem. Abs.:
RCBUAU 46 (5) 409 - 508 (1995)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACȚIE

PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, MIRCEA GHEORGHIU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, THEODOR MARCEAN, MIHAI MOȚOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, IOSIF RĂDULEȚ, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

5

T. LASZLO	413-419	Un nou QSAR pentru N-metil-(fenil-carbamați)
I.BOLOCAN, E. CUIBAN și F. CUIBAN	420-425	Descompunerea termică a izooctanului
C. BOERIU, D. OANĂ, G. PREDA, A.KAYCSA, E.DERETEY și F.PETER	426-429	Utilizarea aminoacilazei imobilizate pentru separarea D-fenilglicinei din racemic
B. BIOLA și D. GEANĂ	430-435	Calculul diagramelor de faze lichid-lichid în sisteme polimer-solvent-nonsolvent
G. SEMENESCU	436-444	Considerații pe marginea unui model de strat dublu mixt de electrod
D. ITUL și G. MARCU	445-447	Complecși de Co (II) cu liganzi heteropoliwolframici lacunari și atomi adenzi. Determinarea constantelor de stabilitate și nestabilitate
G. IONIȚĂ	448-454	Arderea catalitică la temperaturi joase a amestecurilor stoichiometrice de hidrogen și oxigen
T. ROȘU și D. NEGOIU	455-460	Studii electrice și termice ale unor combinații complexe ale Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} și Cu^{2+} cu metil-antranilamida
M. BELCU și D. TURTOI	461-466	Influența temperaturii de intrare a soluțiilor asupra randamentului energetic și a productivității atomizoarelor
V. MEREANU, D. CIUGUREANU și G. ZAIAȚ	467-471	Determinarea toriului prin metoda voltametrică adsorbtivă cu stripping în prezența eriochromului negru T
I. GĂNESCU și L. CHIRIGIU	472-477	Noi metode de determinare a Brofimenului cu anioni complecși ai Cr (III)
V.A. ILIE, C. PĂTROESCU, V. DAVID și F. DOROFTEI	478-484	Separarea și determinarea unor cationi din grupa metalelor tranziționale și a metalelor platinice sub formă de complecși interni cu mercaptobenztiazolul prin cromatografia de lichide
V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU și A. ION	485-489	Determinarea potențiometrică a ionilor de cianură din apele uzate
G. CHIRIAC, M. NIȚĂ, G. DUCA, C. ANDREI și M. RADU	490-496	Determinarea gaz-cromatografică a triacetonaminei

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ
Plante, Principii Active și Medicamente Naturale Noi

Biotehnologie 497 • Manifestări științifice internaționale 504 • Recenzii 508

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS ÉS KÖNYVTÁR 1953

CONTENTS

T. LASZLO
A New QSAR for N-Methyl-(Phenyl Carbamates) 413

I.BOLOCAN, E. CUIBAN, F. CUIBAN
Isooctane Thermal Decomposition 420

C. BOERIU, D. OANĂ, G. PREDA, A. KAYCSA, E. DERETEY, F. PETER
Immobilized Aminoacylase Utilization for D-Phenylglycine Separation from Racemic 426

B. BOJOLA, D. GEANĂ
Liquid-Liquid Phase Diagram Calculation in Polymer-Solvent-Nonsolvent Systems 430

G. SEMENESCU
Considerations upon a Double Mixed Electrode Layer Model 436

D. ITUL, G. MARCU
Co (II) Complexes with Lacunary Heteropolytungsten Ligands and Addend Atoms. Stability and non-Stability Constants Determination 445

G. IONIȚĂ
Hydrogen-Oxygen Stoichiometric Mixtures Catalytic Burning at Low Temperatures 448

T. ROȘU, D. NEGOIU
Electrical and Thermal Studies upon Some Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} and Cu^{2+} Complex Combinations with Methyl Anthranilamide 455

M. BELCU, D. TURTOI
Influence of the Solutions Inlet Temperature upon the Energetic Yield and Atomizers Yields 461

V. MEREANU, D. CIUGUREANU, G. ZAIAȚ
Thorium Determination by the Adsorptive Voltameter Method with Shipping in the T. Black Erychromium 467

I. GĂNESCU, L. CHIRIGIU
New Methods for Brofimen Determination with Cr (III) Complex Anions 472

V.A. ILIE, C. PĂTROESCU, V. DAVID, F. DOROFTEI
Separation and Determination of Some Cations in the Transitional Metals or Platinic Metals Groups, as Internal Complexes with Mercaptobenzothiazole, by the Reverse Phase High Performance Liquid Chromatography 478

V. DUMITRESCU, M. DUMITRESCU, A. ION
Cyanamide Ions Potentiometric Determination in the Waste Waters 485

G. CHIRIAC, M. NIȚĂ, G. DUCA, C. ANDREI, M. RADU
Triacetonamine Gas-Chromatographic Determination 490

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

T. LASZLO
Un nouveau QSAR pour N-méthyl (phényl-carbamates) 413

I.BOLOCAN, E. CUIBAN, F. CUIBAN
La décomposition thermique du isooctane 420

C. BOERIU, D. OANĂ, G. PREDA, A. KAYCSA, E. DERETEY, F. PETER
L'utilisation du l'aminoacylase immobilisée pour la séparation du D--fenilglycine de racemique 426

B. BOJOLA, D. GEANĂ
Le calcule des diagrammes de phase liquide-liquide dans les systèmes polymère-solvant-nonsolvant 430

G. SEMENESCU
Considérations en ce qui concerne un modèle de sédiment double d'électrode 436

D. ITUL, G. MARCU
Complexes de CO(II) à liants hétéropolywolframiques lacuneux et atoms adhénsi. La détermination des constantes de stabilité et nonstabilité 445

G. IONIȚĂ
La combustion catalitique à température basse des mixtures stoechiométriques de hydrogène et d'oxigéne 448

T. ROȘU, D. NEGOIU
Études électriques et thermiques des quelques combinaisons complexes du Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} et Cu^{2+} à méthil-antranylamide 455

M. BELCU, D. TURTOI
L'influence de la température d'entrée des solutions sur le rendemnet énergétique et sur la productivité des atomiseurs 461

V. MEREANU, D. CIUGUREANU, G. ZAIAȚ
La détermination du thorium par la méthode voltamètrique adsorptive à "stripping" en présence du éryochrome noir T 467

I. GĂNESCU, L. CHIRIGIU
Méthodes nouveaux de determination du Brofimen avec anions complexes du Cr (III) 472

V.A. ILIE, C. PĂTROESCU, V. DAVID, F. DOROFTEI
La sépration et la détermination des qulques cations de la groupe des métals transitionnels et des métals platiniques sous forme de complexes internes avec mercaptobenzothiazole par la méthode de la chromatographie des liquides de haute performance, en phase inverse 478

V. DUMITRESCU, M. DUMITRESCU, A. ION
La détermination potentiométrique des ions de cyanure sans les eaux residuelles 485

G. CHIRIAC, M. NIȚĂ, G. DUCA, C. ANDREI, M. RADU
La détermination gaz-chromatographique de la tracétonamine 490

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s`addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

T. LASZLO
Ein neues QSAR fur N-Methyl- (phenylkarbonate) 413

I. BOLOCAN, E. CUIBAN, F. CUIBAN
Thermischer Abbau des Isooktans 420

C. BOERIU, D. OANĂ, G. PREDA, A. KAYCSA, E. DERETEY, F. PETER
Anwendung der immobilisierten Aminoazylase zwecks Trennung von D-Phenylglyzin aus der Razematverbindung 426

B. BJOLA, D. GEANĂ
Berechnung der Flüssig-flüssig-Phasendiagramme in den Polymer-Löser-Nichtlöser-Systemen 430

G. SEMENESCU
Betrachtungen im Hinblick auf ein Modell der doppelt gemischsten Elektrodenschicht 436

D. ITUL, G. MARCU
Co (II) - Komplexe mit lückenhaften Hetero-polywolfram-Lyganden und bindenden Atomen Bestimmung der Beständigkeits- und Nichtbeständigkeitskonstanten 445

G. IONIȚĂ
Katalytische Verbrennung bei niedriger Temperatur der stochiometrischen Mischungen von Wasserstoff und Sauerstoff 448

T. RUSU, D. NEGOIU
Elektrische und thermische Studien zu einigen Komplexverbindungen von Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} und Cu^{2+} mit Methylanthranilamid 455

M. BELCU, D. TURTOI
Einfluss der Eintrittstemperatur der Lösungen auf den energetischen Wirkungsgrad und die Produktivität der Atomisatoren 461

V. MEREANU, D. CIUGUREANU, G. ZAIAȚ
Bestimmung des Thoriums im adsorptiven Voltameterverfahren mit Stripping in Anwesenheit von schwarzem Eriochrom T 467

I. GĂNESCU, L. CHIRIGIU
Neue Methoden zur Bestimmung des Brofimens mit Komplexanionen von Cr (III) 472

V.A. ILIE, C. PĂTROESCU, V. DAVID, F. DOROFTEI
Trennung und Bestimmung von Kationen aus der Gruppe der Übergangsmetalle und der platinhaltigen Metalle in Form von Innenkomplexen mit dem Merkaptothiazol im Chromatographieverfahren der Flussigkeiten hoher Leistung in umgekehrter Phase 478

V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU, A. ION
Potentiometrische Bestimmung der Zyanidionen aus den Abwassern 485

G. CHIRIAC, M. NIŢĂ, G. DUCA, C. ANDREI , M. RADU
Gaschromatographische Bestimmung des Triazetoamines 490

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

Т.ЛАСЛО
Новый QSAR для N-метил-(фенил-карбаматов) 413

И. БОЛОКАН, Е.КУЙБАН, Ф. КУЙБАН
Термическое разложение изооктана 420

К. БОЕРИУ, Д. ОАНЭ, Г. ПРЕДА, А. КАЙЧИА, Е. ДЕРЕТИ, Ф. ПЕТЕР
Использование аминоацилазы иммобилизированной для выделение фенилглицины из расцемического 426

Б.БИОЛА, Д. ДЖЕАНЭ
Расчёт диаграмм фазов жидкость-жидкость в системах полимер-растворитель-нерастворитель 430

Г. СЕМЕНЕСКУ
Соображения о модели смешанного двойного электродного слоя 436

Д. ИТУЛ, Г. МАРКУ
Комплексы Co (II) с пробелными гетерополивольфрамическими лигандами и с атомами азотизи Определение констант стабилгости и нестабильности 445

Г. ИОНИЦЭ
Каталитическое сгорание при низких температур водородных и окисных стехнометрических смесей 448

Т. РОШУ, Д. НЕГОЮ
Электрические и термические исследования нескольких комплексных соединений Mn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2} и Cu^{+2} с метил-антранил-амидом 455

М.БЕЛКУ, Д. ТУРТОЙ
Влияние входной температуры растворов на электрическом расходе и на производительности атомизоров 461

В. МЕРЕАНУ, Д. ЧУГУРЕАНУ, Г. ЗАЯЦ
Определение тория при помощи адсорбированного вольтаметрического метода с "stripping" в присутствии чёрного эриохрома Т 467

И. ГЭНЕСКУ, Л. КИРИДЖИУ
Новые методы определения Брофимена с комплексными анионами Cr (III) 472

В. А. ИЛЙЕ, К. ПЭТРОЕСКУ, В. ДАВИД, Ф. ДОРОФТЕЙ
Выделение и определение нескольких катионов из группы переходных металлов и платиновых металлов под видом внутренних комплексов с меркаптобензтиазолом при жидкостной хроматографии высокой качистны в обратной фазе 478

В. ДУМИТРЕСКУ, Н. ДУМИТРЕСКУ, А. ЙОН
Потенциометрическое определение цианистых ионов из сточных вод 485

Г. КИРИАК, М. НИЦЭ, Г. ДУКА, К. АНДРЕЙ, М. РАДУ
Газо-хроматографическое определение триацетоамина 490

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адрессуЖ
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

TARKO LASZLO

Un nou QSAR pentru N-metil-(fenil-carbamaţi)

C. Z.: 577.1

A new QSAR for N-methyl-(phenyl-urethanes) is presented. The QSAR use as predictor variables molar refractions, the likeness of electric shapes and a new very simple hydrofobicity function is shown

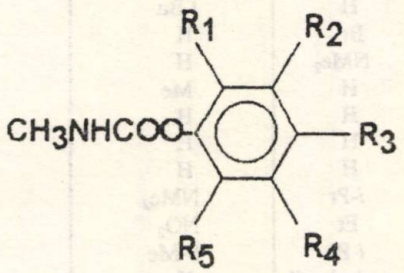
În încercările de obţinere a unor QSAR - relaţii matematice ce exprimă legătura între structura chimică şi activitatea biologică - s-au utilizat numeroase variabile predictor, presupuse sau dovedite a avea o influenţă asupra activităţii biologice.

Pe măsură ce au apărut calculatoare tot mai performante şi pe măsură ce s-au perfecţionat metodele de determinare a geometriei moleculelor s-au folosit tot mai mult variabilele predictor ce reflectă într-un fel sau altul forma moleculelor.

Au apărut şi se perfecţionează continuu metode ca: analiza formei moleculelor [1], metoda HASL (*hypothetical active site lattice)* [2], utilizarea diferenţei sterice minime (MSD) şi topologice minime (MTD) [12, 13, 18, 19], a distanţei Crippen [3] sau a situsurilor de legătură Voronoi [4] etc.

Posibilitatea de a calcula sarcinile electrice în diverse puncte ale moleculei [5- 7] a dus la apariţia unor metode, care iau în considerare interacţiile electrostatice între anumite zone ale moleculelor (metoda CoMFA - *comparative molecular field analysis* [8,9]), sau chiar definesc o *formă electrică* a moleculelor [10,11].

Carbamaţii (uretanii) de tipul I sunt cunoscuţi pentru activitatea lor insecticidă. Această activitate este asemănătoare cu cea a compuşilor organo-fosforici (inhibarea acţiunii colinesterazei), dar activitatea de inhibare a enzimei este parţial reversibilă, iar viteza de inhibare este, se pare, influenţată într-o măsură mai importantă de factori sterici [12 - 14].



I

Ca măsură a activităţii biologice se utilizează, de regulă, funcţia *A*:

$$A = \log (1/C) \qquad (1)$$

unde *C* este concentraţia molară a carbamaţilor I ce produce, *in vitro*, o inhibiţie de 50% a enzimei. Valorile pentru activitatea biologică *A*, folosite mai jos, au fost determinate utilizând enzima extrasă din eritrocite de bovine şi citate în [13,15-17].

În continuare se prezintă modul de obţinere a unui nou QSAR pentru uretanii I, QSAR în care activitatea biologică este în funcţie de refracţia molară, de forma electrică şi de caracterul hidrofob al nucleului aromatic substituit.

Dr. chim. Tarko Laszlo, Academia Română, Institutul de Chimie Organică - Bucureşti

Caracterizarea moleculelor

Pentru obţinerea QSAR - ului s-au utilizat datele privitoare la un număr de 31 de uretani de tip I, cu o structură chimică suficient de variată, prezentaţi în tabelul 1.

Uretanii din tabelul 1 au fost caracterizaţi cu ajutorul următoarelor variabile:

RM_o reprezintă suma refracţiilor molare ale substituenţilor nucleului aromatic aflaţi în pozitie *orto* faţă de grupa uretan;

RM_m - idem pentru substituenţii aflaţi în poziţie *meta*;

RM_p - refracţia molară a substituentului aflat în poziţie *para*;

RM - refracţia molara a nucleului aromatic substituit (refracţia nucleului nesubstituit $+\sum RM_x$);

M - suma maselor atomice ale atomilor ce constituie nucleul aromatic substituit;

H - raportul între numărul de atomi de hidrogen N_h din nucleul aromatic substituit si alţi atomi:

$$H = N_h / [N_c + 2 * (N_n + N_o)] \qquad (2)$$

S-au luat în considerare atomii de hidrogen, carbon, azot şi oxigen considerând că aceştia au o influenţă mare asupra caracterului hidrofob (hidrofil); funcţia H este o masură aproximativă a caracterului hidrofob.

CAG - coeficientul de asemănare globală a formelor electrice - forme ale moleculelor (sau ale unor anumite zone din molecule) într-un spaţiu cu patru dimensiuni, în care coordonatele atomilor sunt cele trei coordonate geometrice şi sarcina electrică;

k - numărul de atomi, mai puţin atomii de carbon sp^3, din grupul de atomi cu cel mai mic număr de atomi, dintre cele două grupuri de atomi supuse comparaţiei formelor electrice.

Tabelul 1

URETANI UTILIZAŢI LA OBŢINEREA RELAŢIEI QSAR

Nr.crt.	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
1	H	*i*-Pr	H	*i*-Pr	H
2	H	*i*-Pr	H	H	H
3	F	H	H	H	H
4	H	NMe_2	H	H	H
5	NO_2	H	H	H	H
6	H	Me	S-Me	Me	H
7	Me	H	H	*i*-Pr	H
8	H	H	Cl	H	H
9	H	H	NMe_2	H	H
10	H	NO_2	H	H	H
11	H	S-Me	H	H	H
12	H	H	*t*-Bu	H	H
13	H	Br	H	H	H
14	H	NMe_2	H	*i*-Pr	H
15	NO_2	H	Me	H	H
16	S-*n* hexil	H	H	H	H
17	ciclo-pentil	H	H	H	H
18	Cl	H	H	Cl	H
19	H	*i*-Pr	NMe_2	H	H
20	H	Et	NO_2	H	H
21	H	*i*-Pr	S-Me	H	H
22	H	ciclo-hexil	H	H	H
23	H	Cl	Cl	H	Me
24	H	*i*-Pr	NO_2	H	H
25	H	H	S-CH_2-CH=CH_2	H	H
26	H	H	H	H	H
27	I	H	H	H	H
28	*i*-Pr	H	NMe_2	Me	H
29	H	NO_2	Me	H	H
30	H	H	S-*i*-Pr	H	H

Refracţiile molare RM_O, RM_m, RM_p şi RM au fost calculate plecând de la refracţiile molare RM, pentru diferite grupe funcţionale, citate în literatură, prezentate în tabelul 2.

Când se compară forma electrică a două molecule coeficientul CAG este o masură a asemănării dintre molecula mai mică şi cea mai asemănătoare zonă din molecula mai mare (cu mai mulţi atomi).

Valoarea variabilelor k şi CAG pentru compuşii din tabelul 1 s-a calculat folosind versiunea 5.6 a programului FORME [10,11] , prin compararea formei electrice a nucleului aromatic substituit din fiecare moleculă cu forma electrică a nucleului aromatic substituit din N-metil-(3,5-diizopropilbenzen)-carbamat (primul compus din tabelul 1) , care este compusul cu activitatea biologică cea mai pronunţată din serie. Compararea formelor electrice s-a efectuat făcând abstracţie de atomii de carbon sp^3 , care apar în unii substituenţi, atomi de carbon consideraţi ca lipsiţi de relevanţă pentru forma geometrică şi electrică.

O valoare ridicată a CAG reflectă o asemănare pronunţată a formelor electrice. Evident, pentru compusul 1 din tabelul 1 asemănarea va avea valoarea maximă (CAG=1).

Pentru a se putea compara formele electrice toate moleculele au fost în prealabil caracterizate cu ajutorul programului de mecanică cuantică MOPAC - versiunea 6.0 [6,7], ceea ce a permis determinarea poziţiei spaţiale a atomilor şi a sarcinii lor electrice. Programul FORME şi programul MOPAC au fost rulate pe un calculator FORMOX - 386DX2 la 33MHz, prevăzut cu coprocesor matematic. Caracterizarea fiecărei molecule cu programul MOPAC a durat 1-2 h, iar compararea formelor electrice ale unor zone deliberat limitate ale moleculelor (nucleele aromatice cu substituenţii lor), a durat de fiecare dată 2 - 10 h.

Toate variabilele prezentate mai sus, care caracterizează dintr-un punct de vedere sau altul uretanii I, sunt variabile presupuse sau dovedite a avea influenţă asupra activităţii biologice A şi sunt utilizate mai jos ca variabile predictor în încercarea de obţinere a unui QSAR de calitate cât mai ridicată. Valorile tuturor acestor variabile, precum şi ale activităţii biologice A pentru compuşii din tabelul 1, sunt prezentate în tabelul 3.

Calcularea celui mai bun QSAR

Refracţiile molare sunt variabilele unei funcţii de refracţie molară F_{rm} .
Variabilele H şi M sunt variabilele unei funcţii de hidrofobicitate F_{hf}.
Variabilele k şi CAG sunt variabilele unei funcţii de asemănare a formelor electrice F_{as}.
QSAR - ul căutat are forma :

$$A = F_{rm} + F_{hf} + F_{as} \qquad (3)$$

unde A este activitatea biologică.

Calcularea celui mai bun QSAR înseamnă găsirea formei funcţiilor F_{rm} , F_{hf} şi F_{as} astfel încât calitatea QSAR - ului să fie cât mai ridicată. Această calitate a fost apreciată aici după trei criterii:

- valoarea coeficientului de corelare al selecţiei (Pearson) R , între valorile calculate şi cele reale ale activităţii biologice A

$$R^2 = \frac{\left[\sum\left(\bar{X} - X_i\right)\left(\bar{Y} - Y_i\right)\right]^2}{\sum\left(\bar{X} - X_i\right)^2 \sum\left(\bar{Y} - Y_i\right)^2}$$

- valoarea unei funcţii de dispersie D - măsură a dispersiei valorilor calculate ale lui A în jurul valorilor experimentale

$$D^2 = 1 - \frac{\sum\left(Y_i - X_i\right)^2}{\sum\left(\bar{Y} - Y_i\right)^2}$$

In formulele de mai sus X se referă la valori calculate ale activitatii biologice, iar Y la valori reale (determinate experimental) ale activităţii.

- stabilitatea S a QSAR - ului calculat:

$$S = \frac{1 - Z_1^2}{1 - Z_2^2}$$

Tabelul 2

REFRACȚII MOLARE

Grup	*RM*	Grup	*RM*	Grup	*RM*	Grup	*RM*
H	0,11	CH_3	0,57	Et	1,03	*i*-Pr	1,50
t-Bu	1,94	ciclopentil	2,46	ciclohexil	2,62	F	0,08
Cl	0,58	Br	0,87	I	1,40	NMe_2	1,42
NO_2	0,74	S-Me	1,66	S-hexil	3,91	$S\text{-}CH_2CH{=}CH_2$	3,52
S-*i*-Pr	2,69	C_6H_5	2,52	C_6H_4	2,41	C_6H_3	2,30

Tabelul 3

VALORILE VARIABILELOR PREDICTOR

Nr.crt.	*RMo*	*RMm*	*RMp*	*RM*	*M*	*H*	*k*	*CAG*	*A*
1	0,22	3,00	0,11	5,20	161	1,42	23	1,000	7,48
2	0,22	1,61	0,11	3,91	119	1,22	17	0,791	6,67
3	0,19	0,22	0,11	2,49	95	0,67	11	0,460	4,80
4	0,22	1,53	0,11	3,83	120	1,00	17	0,481	5,10
5	0,85	0,22	0,11	3,15	122	0,33	13	0,358	2,30
6	0,22	1,13	1,66	4,98	151	1,22	18	0,358	5,92
7	0,68	1,61	0,11	4,37	133	1,00	19	0,428	5,70
8	0,22	0,22	0,69	3,10	112	0,67	11	0,402	3,62
9	0,22	0,22	1,42	3,83	120	1,00	17	0,454	3,62
10	0,22	0,85	0,11	3,15	122	0,33	13	0,359	2,70
11	0,22	1,77	0,11	4,07	123	1,00	14	0,357	5,16
12	0,22	0,22	1,94	4,35	133	1,30	19	0,383	5,82
13	0,22	0,98	0,11	3,28	156	0,67	11	0,466	4,89
14	0,22	2,92	0,11	5,22	162	1,23	23	0,478	6,72
15	0,85	0,22	0,57	3,61	136	0,46	15	0,364	3,89
16	4,02	0,22	0,11	6,32	193	1,42	23	0,229	5,40
17	2,57	0,22	0,11	4,87	145	1,18	19	0,400	5,96
18	0,69	0,69	0,11	3,46	146	0,50	11	0,449	4,30
19	0,22	1,61	1,42	5,22	162	1,23	23	0,384	6,82
20	0,22	1,14	0,74	4,07	150	0,57	17	0,367	3,70
21	0,22	1,61	1,66	5,46	165	1,30	20	0,389	7,00
22	0,22	2,73	0,11	5,03	159	1,25	21	0,362	5,70
23	0,22	0,69	0,58	3,46	146	0,50	11	0,409	4,72
24	0,68	1,61	1,42	5,68	176	1,29	23	0,320	6,41
25	0,22	1,61	0,74	4,54	164	0,67	19	0,469	5,55
26	0,22	0,22	3,52	5,93	149	1,00	16	0,338	5,07
27	0,22	0,22	0,11	2,53	77	0,83	11	0,428	3,70
28	1,51	0,22	0,11	3,81	203	0,67	11	0,440	6,10
29	1,61	0,68	1,42	5,68	176	1,29	23	0,320	5,89
30	0,22	0,85	0,57	3,61	136	0,46	15	0,403	3,50
31	0,22	0,22	2,69	5,06	151	1,22	18	0,385	3,05

Mărimea Z reprezintă valoarea lui R (sau D) calculată pentru un subset de puncte experimentale decupat din setul inițial. Dacă Z_1 și Z_2 ($Z_1 > Z_2$) , calculate pentru două subseturi diferite, sunt apropiate ca valoare ($S \sim 1$) atunci QSAR - ul calculat este "stabil", adică relativ independent de setul de date experimentale. În acest caz putem presupune ca relația matematică gasită este adecvată pentru a descrie și alți uretani, care nu fac parte din setul inițial de date experimentale. Aici setul de date inițiale conține 31 de puncte experimentale, iar S s-a calculat pe baza a două subseturi de câte 15 puncte experimentale.

Pentru a calcula cel mai bun QSAR, adică pentru a găsi o relație de tip (3) prin prelucrarea statistică a datelor din tabelul 3, s-a utilizat un program de regresie lineară si neliniară elaborat *ad-hoc*.

Programul de regresie utilizat a testat nu numai variabilele predictor inițiale ci și combinații nelineare ale acestora. Astfel au fost testate variabilele predictor, pătratele, cuburile și exponențialele variabilelor predictor, inversele tuturor acestora, precum și toate produsele, două câte două, ale variabilelor inițiale. Plecând de la cele opt variabile inițiale s-au generat deci 84 de noi variabile, care, adăugate la cele inițiale, au format un set de 92 de variabile a căror calitate de variabile predictor a fost testată în continuare.

Programul de regresie utilizat a calculat mai întâi, ca toate programele de acest gen, corelarea existentă între valorile variabilelor și valorile proprietății studiate, în cazul nostru activitatea biologică A. Programul de regresie a eliminat ca nesemnificative toate variabilele care au avut o corelare R mai mică decât o valoare limită, care, pentru 31 de puncte experimentale, este 0.342.

La încheierea acestei etape de selecție s-a constatat eliminarea RM_o($R = 0.096$) și a RM_p ($R = 0.139$), precum și a tuturor combinațiilor nelineare ale acestora cu excepția produselor acestor variabile cu RM_m. Trebuie să se admită că influența *nemijlocită* a substituenților din pozițiile *orto* și *para* asupra activității biologice este redusă.

Este remarcabilă corelarea cu activitatea biologică a variabilei H ($R = 0.797$) și a produsului $H*k^{2.04} * CAG^{0.44}$ ($R = 0.821$). Valorile hidrofobicității unor uretani I, calculate în sistemul Hansch și citate în [13], se corelează mult mai slab cu activitatea A ($R = 0.476$) decât funcția H.

Programul de regresie a calculat apoi corelarea R între valorile variabilelor *rămase*, verificând ortogonalitatea, deci gradul de independență, al acestora. S-au considerat ortogonale variabilele pentru care $R^2 < 0.4$. Au fost compuse astfel zeci de seturi de variabile ortogonale , ce conțin, fiecare, până la 9 variabile semnificative.

În continuare utilizând 1, 2, 3... și, în final, toate variabilele dintr-un anumit set, s-au calculat pentru fiecare set de variabile ortogonale un număr de relații QSAR. Când folosește o singură variabilă programul produce un QSAR polinomial. Când se folosesc mai multe variabile QSAR - ul rezultat are formă - în principiu - lineară, multe dintre variabile fiind însă combinații nelineare ale variabilelor inițiale. Practic ,toți QSAR - ii rezultați au forma neliniară.

S-au luat în considerare, rând pe rând, *toate* seturile de variabile ortogonale, programul de regresie făcând automat selecția QSAR - ilor după valoarea dispersiei D. Calculul sutelor de relații QSAR a durat, cu același calculator folosit și la compararea formelor electrice, mai puțin de 10 min.

Rezultate și discuții

Folosind ca variabile inițiale numai k și CAG s-a obținut QSAR - ul :

$$A = 0.495 + F_{as} \tag{4}$$

$$F_{as} = 0.0123 * k^2 + 4.635 * CAG^2$$
$$R = 0.725 \qquad D = 0.528 \qquad S = 0.931$$

Folosind ca variabile inițiale numai H și M s-a obținut QSAR - ul :

$$A = 0.137 + F_{hf} \tag{5}$$

$$F_{hf} = 3.364 * H + 8.7 * 10^{-5} * M^2$$
$$R = 0.831 \qquad D = 0.701 \qquad S = 0.867$$

Folosind ca variabile inițiale numai refracțiile molare RM_o, RM_m, RM_p și RM s-a obținut :

$$A = 0.488 + F_{rm} \tag{6}$$

$$F_{rm} = 0.992 * RM_m + 0.187 * RM^2$$
$$R = 0.731 \qquad D = 0.536 \qquad S = 0.595$$

De remarcat că utilizarea refracţiilor RM_o, RM_m, RM_p, dar nu şi a RM duce la un QSAR de calitate sensibil mai slabă, în care se remarcă, însă, existenţa produselor $RM_m * RM_o$ şi $RM_m * RM_p$.

Folosind ca variabile iniţiale toate cele opt variabile din tabelul 3 s-a obţinut, după cum era de aşteptat, un QSAR mult mai complex şi de calitate mai bună:

$$A = 0.003 + F_{as} + F_{hf} + F_{rm} \qquad (7)$$

$$F_{as} = 15.08 / k + 2.983 * CAG$$

$$F_{hf} = M * (2.788 * 10^{-2} - 9.03 * 10^{-3} / H)$$

$$F_{rm} = RM_m * (0.206 + 0.354 * RM_p + 0.303 * RM_o)$$

$$R = 0.916 \qquad D = 0.856 \qquad S = 0.889$$

Existenţa produselor $RM_m * RM_o$ şi $RM_m * RM_p$ sugerează existenţa unui efect de "cooperare" între substituenţii din poziţiile *meta* si *orto* respectiv *meta* şi *para*. Acest efect apare când receptorul este relativ flexibil...

În afară de geometria moleculei refracţiile molare reflectă existenţa unor interacţii prin forţe de dispersie London între substrat şi receptor, în timp ce funcţia F_{as}, prin însuşi modul de definire al formei electrice, reflectă existenţa unor forţe electrostatice. Calitatea comparabilă a QSAR - ilor (4) si (6) sugerează că forţele de dispersie substrat-receptor au, în cazul uretanilor I, o influenţă comparabilă cu cele electrostatice asupra activităţii biologice. Cea mai mare influenţă asupra activităţii A o are hidrofobicitatea substituenţilor nucleului aromatic, exprimată de funcţia F_{hf}.

În tabelul 4 se prezintă valorile calculate ale activităţii biologice A.

Tabelul 4

VALORI CALCULATE ŞI REALE ALE ACTIVITĂŢII BIOLOGICE

Nr. crt.	calculată cu (4)	calculată cu (5)	calculată cu (6)	calculată cu (7)	reală
1	11,64	7,17	8,53	8,05	7,48
2	6,95	5,47	4,95	6,19	6,67
3	2,97	3,18	1,87	4,18	4,80
4	5,12	4,75	4,75	5,07	5,10
5	3,17	2,54	2,56	2,41	2,30
6	5,08	6,23	6,25	5,98	5,92
7	5,79	5,04	5,66	5,31	5, 70
8	2,73	3,48	2,51	4,30	3,62
9	5,01	4,75	3,45	4,68	3,62
10	3,17	2,54	3,19	2,57	2,70
11	3,49	4,82	5,35	5,02	5,16
12	5,62	6,05	4,25	4,94	5,82
13	2,99	4,51	3,48	5,32	4,89
14	8,06	6,56	8,49	6,33	6,72
15	3,88	3,29	3,15	3,37	3,89
16	7,25	8,16	8,19	5,82	5,40
17	5,68	5,94	5,15	5,15	5,96
18	2,92	3,67	3,41	4,47	4,30
19	7,69	6,56	7,19	6,38	6,82
20	4,68	4,01	4,72	4,40	3,70
21	6,11	6,88	7,67	6,76	7,00
22	6,53	6,54	7,93	5,94	5,70
23	2,76	3,67	3,41	4,36	4,72
24	7,48	7,17	8,13	6,76	6,41
25	5,96	4,73	5,94	5,42	5,55
26	4,17	5,43	7,29	5,10	5,07
27	2,83	3,45	1,91	4,03	3,70
28	2,88	5,98	3,43	5,77	6,10
29	7,48	7,17	7,20	6,11	5,89
30	4,02	3,29	3,77	3,74	3,50
31	5,17	6,23	5,50	5,35	5,05

Concluzii

Factorul care influenţează cel mai mult activitatea biologică a carbamaţilor I este caracterul hidrofob al substituenţilor nucleului aromatic. Valorile funcţiei de hidrofobicitate descrisă aici se corelează mai bine cu valorile activităţii decât valorile hidrofobicităţii calculate în sistemul Hansch.

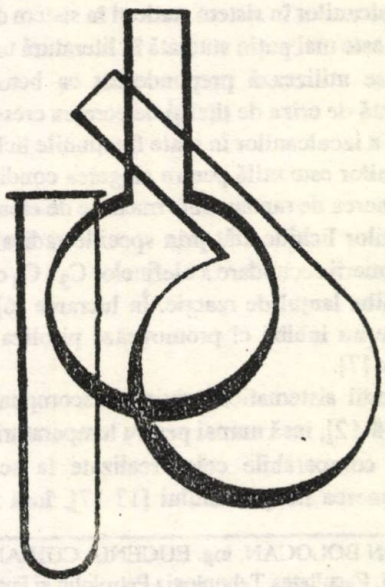
Influenţa refracţiei molare a substituentului din poziţia *meta* este importantă. Existenţa unei dependenţe a acestei influenţe de prezenţa unor substituenţi în poziţiile *orto* şi *para* sugerează o flexibilitate destul de mare a situsului receptorului.

Utilizarea ca variabilă predictor pentru QSAR a unei funcţii de asemănare a formelor electrice este justificată, dar nu exclude folosirea refracţiilor molare şi/sau a unor funcţii de hidrofobicitate. Utilitatea ca variabilă predictor a asemănării formelor electrice este cu atât mai mare cu cât forţele electrostatice substrat-receptor sunt mai importante în comparaţie cu forţele de dispersie London şi cu cât flexibilitatea moleculei substratului este mai redusă.

Bibliografie

1. HOPFINGER, A.J., J.Am.Chem.Soc., **102,** 1980, p.7196
2. DOWEYKO, A.M., J.Med.Chem., **31,** 1988, p.1396
3. GHOSE, A.K.şi CRIPPEN, G.M., J.Med.Chem., **28**, 1985, p.333
4. BOULU, L.G.şi CRIPPEN, G.M., J.Comput.Chem., **10**, 1989, p.673
5. GASTEIGER, J.şi MARSILI, M., Tetrahedron, **36**, 1980, p.3219
6. DEWAR, M.J.S ş.a., J.Am.Chem.Soc., **107**, 1985, p.3902
7. DEWAR, M.J.S. şi ZOEBISCH, E.G., Teochem, **180**, 1988, p.1
8. CLARK, M., CRAMER, R.D., JONES, D.M., PATTERSON, D.E. şi SIMEROTH, P.E., Tetrahedron Comput. Method, **3**, 1990, p.47
9. CRAMER, R.D., PATTERSON, D.E. şi BUNCE, J.D., J.Am.Chem.Soc., **110**, 1988, p.5959
10. TARKO ,L., Rev.Chim. (Bucuresti), **45**, nr.5 ,1994, p.395
11. TARKO, L., Rev.Chim. (Bucuresti), **46**, nr.2, 1995, p.113
12. SIMON, Z., CHIRIAC, A., HOLBAN, S., CIUBOTARIU, D. şi MIHALAS, G.I., Minimum Steric Difference - The MTD Method for QSAR Studies, Ed. John Wiley, New-York, 1984
13. CIUBOTARIU, D., Lucrare de doctorat, Institutul Politehnic Bucuresti, 1987
14. CHIRIAC, A., CIUBOTARIU, D., SZABADAI, Z., VÎLCEANU. R. şi SIMON, Z., Rev.Roum.Biochim., **12**, 1976, p.143
15. METCALF, R.L. şi FUKUTO, T.R., J.Agr.Food.Chem., **13**, 1965, p.220
16. METCALF, R.L. şi FUKUTO, T.R., J.Agr.Food.Chem., **15**, 1967, p.1022
17. METCALF, R.L. , FUKUTO, T.R., WILKINSON, C.F., FAHMY, M.H., AZZIZ, A.E. şi METCALF, E.R., J.Agr.Food.Chem., **15**, 1967, p.555
18. SIMON, Z., Rev.Roum.Chim., **32**, 1987, p.1103
19. SIMON, Z., Rev.Roum.Chim., **37**, 1992, p.323

Intrat în redacţie: 24. VI. 1994



ION BOLOCAN
EUGENIA CUIBAN
FLAVIAN CUIBAN

Descompunerea termică a izooctanului

C.Z.: 547. 217. 1/.9

Steam diluted isooctane was pyrolyzed at temperatures between 750-825^{0}C and reaction times from 0.2 to 1.8s. Thermal decomposition of isooctane yields 80-95% gaseous products and 5-20% liquid hydrocarbons. The main gaseous products are isobutene, propene, methane, ethene, hydrogen, butadiene and ethane. The liquid fraction contains large amounts of aromatic hydrocarbons. A free-radical chain mechanism is proposed in agreement with the observed results. The predominant source of ethane seems to be the reaction: $C_2H_4 + C_3H_6 \rightarrow C_2H_5\bullet + C_3H_5\bullet$; the recombination rate of methyl radicals is negligible.

Piroliza hidrocarburilor este principalul proces industrial pentru obţinerea olefinelor inferioare, utilizând ca materii prime îndeosebi alcanii lineari, care au un potenţial mai ridicat în etenă. Se evită utilizarea izoalcanilor ca materii prime pentru piroliză datorită, în principal, potenţialului mai redus în etenă al acestor hidrocarburi, precum şi datorită utilizării pe scară largă a fracţiunilor bogate în izoparafine ca benzine auto. Criza de ţiţei din ultimii ani a determinat însă majoritatea producătorilor de olefine să utilizeze o gamă diversificată de fracţiuni gazoase şi lichide de hidrocarburi, care diferă structural comparativ cu cele prevăzute în proiectele instalaţiilor de piroliză.

Descompunerea termică a alcanilor individuali este studiată intens în literatură, însă majoritatea acestor studii este efectuată pentru termenii gazoşi ai seriei. Date sistematice privind cinetica şi mecanismul pirolizei alcanilor în sistem static şi în sistem dinamic sunt prezentate în lucrările [1-5]. Piroliza izoalcanilor superiori este mai puţin studiată în literatură tocmai datorită faptului că aceste hidrocarburi au cifră octanică mare şi se utilizează preponderent ca benzine auto. Diversificarea materiilor prime pentru piroliză, determinată de criza de ţiţei şi de cererea crescândă de olefine inferioare, a atras după sine prezenţa tot mai frecventă a izoalcanilor în toate fracţiunile lichide supuse pirolizei. Cunoaşterea modului de descompunere a izoalcanilor este utilă pentru alegerea condiţiilor optime de operare a cuptoarelor de piroliză, care au ca scop obţinerea de randamente maxime de etenă şi propenă. Izoalcanii pot influenţa descompunerea globală a fracţiunilor lichide atât prin speciile radicalice, pe care le generează în etapele primare, cât şi datorită descompunerii secundare a olefinelor C_3 - C_4 cu formare de radicali alilici, care au o reactivitate mai scăzută şi pot inhiba lanţul de reacţie. În lucrarea [6] s-a constatat că adaosul unor cantităţi mici de izoparafine superioare nu inhibă ci promovează piroliza etanului şi propanului în mod asemănător cu *n*-parafinele superioare [7].

Studii sistematice privind descompunerea izoalcanilor individuali C_4 - C_8 au fost publicate în lucrările [8-12], însă numai pentru temperaturi joase şi medii (500-750 ^{0}C), care nu au permis obţinerea de conversii comparabile celor realizate la scară industrială. Cel mai frecvent s-a studiat, ca model, descompunerea neopentanului [13-17], însă rezultatele obţinute nu pot fi extrapolate pentru izoalcanii

Dr. ing. ION BOLOCAN, ing. EUGENIA CUIBAN, prof. dr. ing. FLAVIAN CUIBAN. Universitatea din Ploieşti, Facultatea Tehnologia Petrolului şi Petrochimie

superiori, deoarece numărul speciilor reactive, care se formează în etapele primare din neopentan, este mai mic, comparativ cu izoalcanii superiori. S-a stabilit că viteza de extracție a hidrogenului din izoalcanii superiori depinde mult de mărimea și ramificarea catenei [8], fapt care implică o diversitate mai mare a reacțiilor elementare, care au loc la piroliza izoalcanilor, comparativ cu descompunerea *n*-alcanilor. Se admite că propagarea lanțurilor radicalice la descompunerea termică a izoalcanilor în domeniul temperaturilor joase [10] se face inclusiv prin intermediul radicalilor secundari și terțiari C_3 - C_4, care participă la reacții de extracție a hidrogenului din izoalcani.

Scopul acestui studiu îl reprezintă descompunerea termică a izooctanului ca model de hidrocarbură izoparafinică în condiții de severitate comparabile celor industriale, permițându-se astfel obținerea unor date experimentale utile pentru proiectarea și exploatarea reactoarelor de piroliză.

Condiții de experimentare

S-a experimentat piroliza 2,2,4-trimetilpentanului cu diluție de abur (0,63 g abur / g izooctan) în intervalul de temperatură 750-825 ^{0}C și timp de reacție 0,2-1,8 s. Experimentările s-au efectuat în sistem dinamic, la presiune atmosferică, într-un reactor de cuarț descris în lucrarea [19]. Produșii de reacție au fost analizați gaz-cromatografic: hidrocarburile C_2 - C_4 pe o coloană de alumină activă cu o lungime de 4 m și diametrul interior de 4 mm, iar metanul și hidrogenul pe o coloană de cărbune activ cu o lungime de 2 m și diametrul interior de 4 mm. Conversia în produși gazoși (X) s-a calculat cu relația:

$$X = \frac{\text{g izooctan alimentat - g fracțiune lichidă la ieșire}}{\text{g izooctan alimentat}} \cdot 100$$

Randamentele produșilor (η_i) au fost calculate folosind bilanțul pe atomi de carbon:

$$\eta_i = \frac{\text{g C din izooctan transformat în produsul "i"}}{\text{g C din izooctanul alimentat}} \cdot 100$$

Rezultate și discuții

Din figura 1 se observă că valorile conversiei în gaze sunt cuprinse în intervalul 80% - 95% gravimetric, pe tot domeniul de temperatură și timp de reacție investigat. Pentru o valoare a timpului de reacție de 0,5 s conversia este egală cu 82% la 750 ^{0}C și respectiv 93% la temperatura de 825 ^{0}C. Timpul de reacție influențează în mod diferit conversia, dependent de temperatura de piroliză. Astfel, conversia în gaze crește continuu cu timpul de reacție la temperatura de 750 ^{0}C, în timp ce la 800 și 825 ^{0}C conversia scade cu creșterea timpului de reacție.

Aceste variații ale conversiei cu timpul de reacție sunt mai pronunțate pentru timpi mai mici de 0,7 s, comparativ cu timpii mai mari pentru care curbele de variație a conversiei cu timpul converg spre aceeași valoare a conversiei (~ 85%) la toate temperaturile studiate.

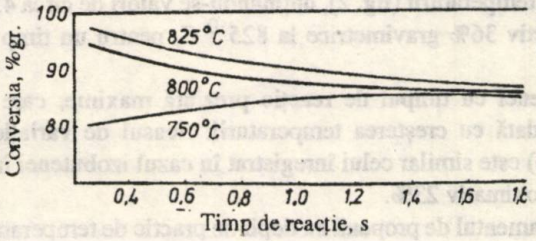


Fig. 1. Variația conversiei în gaze cu timpul de reacție la piroliza izooctanului diluat cu abur

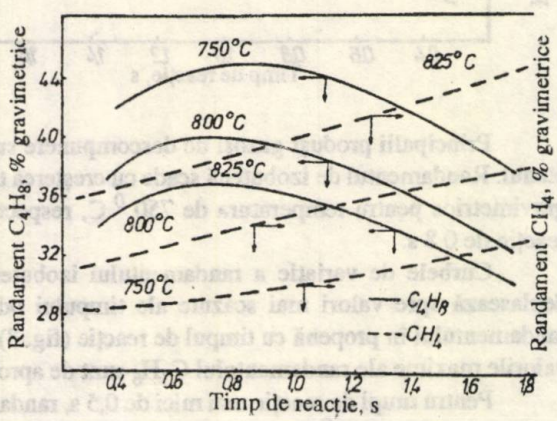


Fig. 2. Variația randamentelor de izobutenă și metan cu timpul de reacție la piroliza izooctanului diluat cu abur

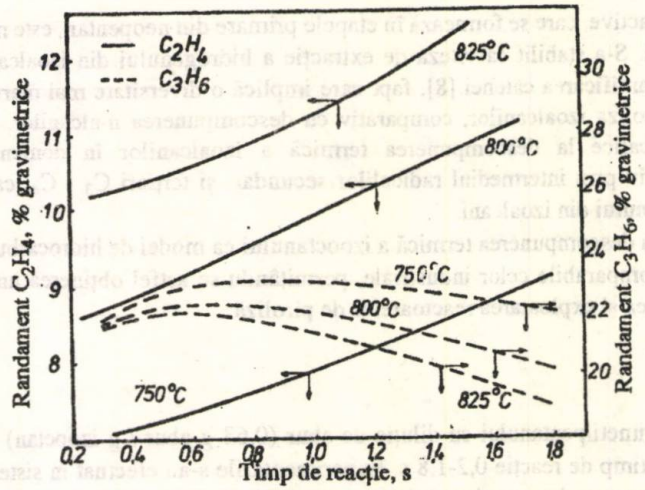


Fig. 3. Variația randamentelor de etenă și propenă cu timpul de reacție la piroliza izooctanului diluat cu abur

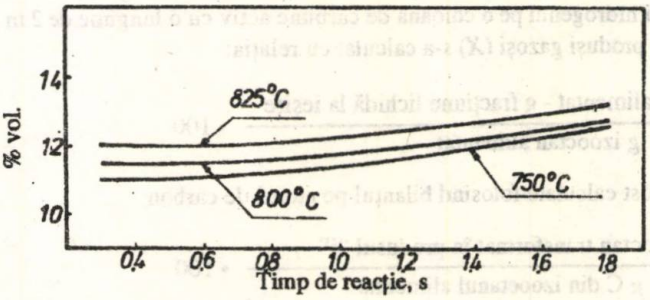


Fig. 4. Variația randamentului de hidrogen cu timpul de reacție la piroliza izooctanului diluat cu abur

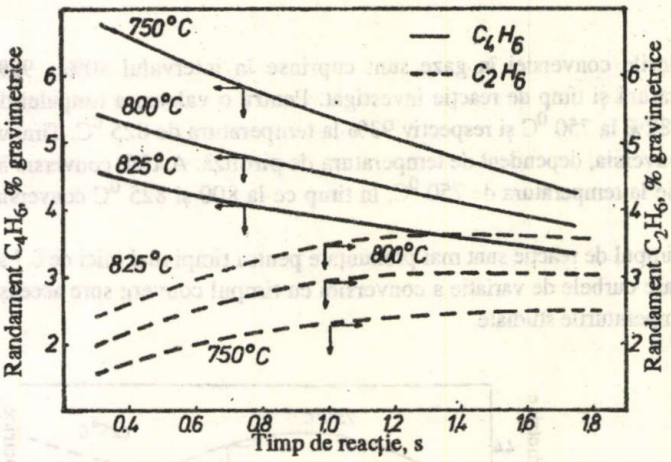


Fig. 5. Variația randamentelor de butadienă și etan cu timpul de reacție la piroliza izooctanului diluat cu abur

Principalii produși gazoși de descompunere sunt izobutena, propena, metanul, etena, hidrogenul și etanul. Randamentul de izobutenă scade cu creșterea temperaturii (fig. 2), obținându-se valori de circa 45% gravimetrice pentru temperatura de 750 ^{0} C, respectiv 36% gravimetrice la 825 ^{0} C, pentru un timp de reacție de 0,8 s.

Curbele de variație a randamentului izobutenei cu timpul de reacție prezintă maxime, care se deplasează spre valori mai scăzute ale timpului odată cu creșterea temperaturii. Sensul de variație a randamentului în propenă cu timpul de reacție (fig. 3) este similar celui înregistrat în cazul izobutenei însă valorile maxime ale randamentului C_3H_6 sunt de aproximativ 23%.

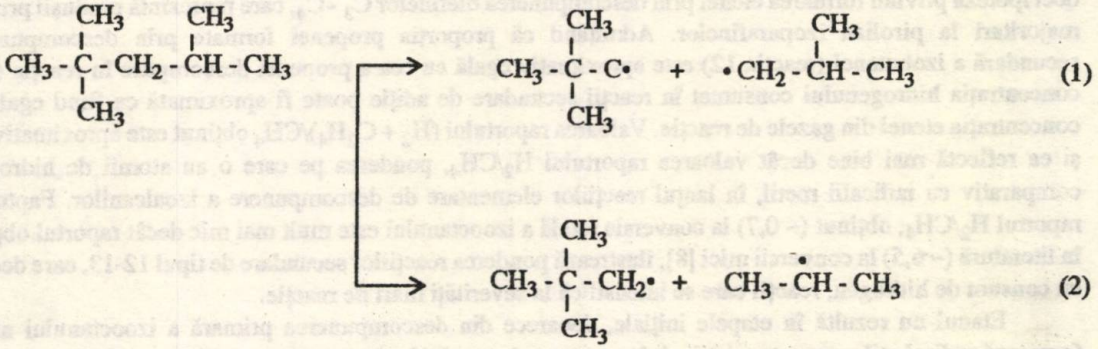
Pentru timpi de reacție mai mici de 0,5 s, randamentul de propenă nu depinde practic de temperatură în intervalul 750-825 ^{0} C, diferențiindu-se însă la timpi mai mari de reacție dependent de temperatura de piroliză. Astfel în intervalul 0,5-1,5 s, randamentul în propenă scade cu creșterea temperaturii, fiind egal cu

aproximativ 20% gravimetrice la 825 ^{0} C, respectiv 23% la 750 ^{0} C, pentru o valoare a timpului de 1,5 s. Randamentul de etenă creşte continuu cu temperatura şi timpul de staţionare (fig. 3), fiind egal cu aproximativ 10% gravimetrice la 825 ^{0} C şi 0,5 s. Randamentele de metan şi hidrogen cresc cu timpul de reacţie, mai accentuat la timpi mari de reacţie (fig. 2 şi 4).

Concentraţia etanului în gazele de piroliză (circa 2-3%) creşte cu timpul de reacţie, însă curbele de variaţie a randamentului tind să se aplatizeze la timpi mari de reacţie (fig. 5). Randamentul de butadienă scade cu creşterea temperaturii şi a timpului de reacţie (fig. 5).

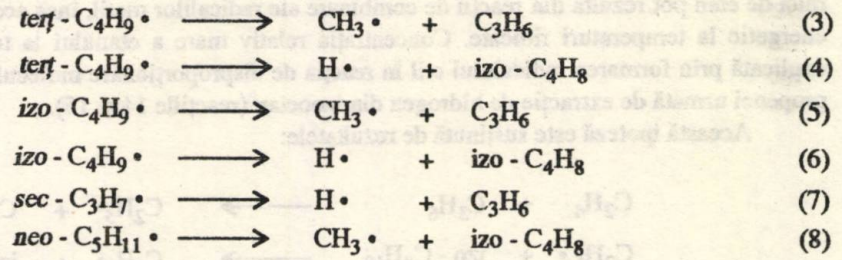
Fracţiunea lichidă condensată la ieşirea din reactor nu conţine izooctan netransformat, iar concentraţia hidrocarburilor aciclice nesaturate este foarte redusă. Această fracţiune are o compoziţie complexă de hidrocarburi aromatice înregistrându-se concentraţii de peste 90%, hidrocarburi aromatice mono- şi policiclice.

Iniţierea descompunerii termice a izooctanului se face cel mai probabil prin scindarea legăturilor C - C, care are loc, preponderent, cu formarea celor mai stabili radicali liberi (reacţiile 1 şi 2). Radicalii alchilici rezultaţi dau reacţii de scindare β, relativ uşor, în condiţiile de piroliză rezultând alchene şi radicali mai mici (CH_3•, H•), care sunt principalii purtători ai lanţului de reacţie.



(1)

(2)



(3)

(4)

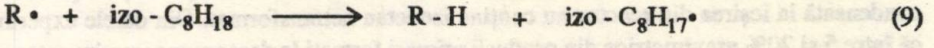
(5)

(6)

(7)

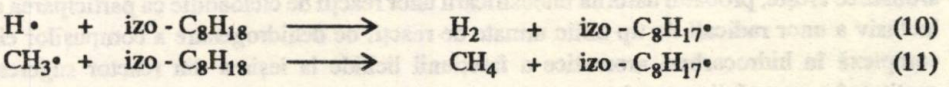
(8)

Probabilitatea ca aceşti radicali C_3 - C_4 să se stabilizeze prin reacţii de extracţie a hidrogenului din izooctan (reacţia 9) este foarte redusă datorită atât temperaturii ridicate de piroliză, care favorizează reacţiile de scindare β (reacţiile 2 - 8), precum şi datorită factorilor sterici, care nu permit orientarea favorabilă a acestor radicali voluminoşi către moleculele de izooctan. Ipoteza:



(9)

este susţinută de faptul că alcanii gazoşi C_3 - C_4 au concentraţii foarte scăzute în gazul cracat. Ţinând seama de ponderea redusă pe care o au reacţiile de izomerizare intramoleculară a radicalilor C_3 - C_4 [1], aceşti radicali formează, preponderent, prin scindări β, alchene inferioare, radicali metil şi atomi de hidrogen. Atomii de hidrogen şi radicalii metil, care sunt foarte reactivi, propagă lanţul de reacţii:



(10)

(11)

Viteza acestor reacţii creşte cu temperatura datorită atât constantelor de viteză, care se amplifică cu creşterea temperaturii, precum şi datorită creşterii cu temperatura a concentraţiilor speciilor H• şi CH_3•, fapt evidenţiat în rezultatele obţinute prin creşterea continuă a randamentelor H_2 şi CH_4 cu severitatea de cracare. Ponderea reacţiilor de propagare prin speciile H• şi CH_3• poate fi evaluată într-o primă aproximaţie

din raportul H_2/CH_4, care este de circa 0,7-0,8 în cazul datelor experimentale. Concentrația atomilor de hidrogen, care rezultă prin scindări β la piroliza izooctanului, este însă mai mare decât cea corespunzătoare acestui raport, deoarece atomii de hidrogen se consumă și în reacții secundare de descompunere a olefinelor C_3 - C_4 formate în etapele primare.

$$H\bullet + \text{izo-}C_8H_8 \rightleftharpoons C_4H_9\bullet \longrightarrow CH_3\bullet + \text{izo-}C_3H_6 \quad (12)$$

$$H\bullet + C_3H_6 \rightleftharpoons C_3H_7\bullet \longrightarrow CH_3\bullet + C_2H_4 \quad (13)$$

Studiile anterioare [18] au demonstrat că într-un amestec în care sunt prezente olefine C_3 - C_4, atomii de hidrogen accelerează preferențial descompunerea alchenelor C_3 - C_4 și implicit determină mărirea concentrației etenei. Rezultatul se explică prin reversibilitatea reacțiilor de adiție și prin energia de disociere mai mică a legăturii C - C, comparativ cu legătura C - H, care determină deplasarea echilibrului primelor etape din reacțiile 12 și 13 spre dreapta.

Astfel, randamentele propenei și izobutenei scad cu temperatura și cu timpul de reacție, maximul curbelor de variație deplasându-se la timpi mai mici dacă temperatura crește. Acest sens de variație susține deci ipoteza privind formarea etenei prin descompunerea olefinelor C_3 - C_4, care reprezintă produșii primari majoritari la piroliza izoparafinelor. Admițând că proporția propenei formate prin descompunerea secundară a izobutenei (reacția 12) este aproximativ egală cu cea a propenei descompuse în reacția (13), concentrația hidrogenului consumat în reacții secundare de adiție poate fi aproximată ca fiind egală cu concentrația etenei din gazele de reacție. Valoarea raportului $(H_2 + C_2H_4)/CH_4$ obținut este aproximativ 1,5 și ea reflectă mai bine decât valoarea raportului H_2/CH_4, ponderea pe care o au atomii de hidrogen, comparativ cu radicalii metil, în lanțul reacțiilor elementare de descompunere a izoalcanilor. Faptul că raportul H_2/CH_4, obținut (~ 0,7) la conversia totală a izooctanului este mult mai mic decât raportul obținut în literatură (~ 6,5) la conversii mici [8], ilustrează ponderea reacțiilor secundare de tipul 12-13, care decurg cu consum de hidrogen, reacții care se intensifică la severități mari de reacție.

Etanul nu rezultă în etapele inițiale, deoarece din descompunerea primară a izooctanului nu se formează radical etil, care este principalul precursor al etanului în descompunerea hidrocarburilor. Cantități mici de etan pot rezulta din reacții de combinare ale radicalilor metil, însă aceste reacții sunt defavorizate energetic la temperaturi ridicate. Concentrația relativ mare a etanului la temperaturi ridicate poate fi explicată prin formarea radicalului etil în reacția de disproporționare moleculară cu participarea etenei și propenei urmată de extracție de hidrogen din izooctan (reacțiile 14 și 15).

Această ipoteză este susținută de rezultatele:

$$C_2H_4 + C_3H_6 \longrightarrow C_2H_5\bullet + C_3H_5\bullet \quad (14)$$

$$C_2H_5\bullet + \text{izo-}C_8H_{18} \longrightarrow C_2H_6 + \text{izo-}C_8H_{17}\bullet \quad (15)$$

anterioare [19], în care s-a demonstrat experimental că la descompunerea termică a propenei se formează cantități însemnate de etan prin intermediul reacției (14).

La piroliza izooctanului conversia reflectă numai proporția în care izooctanul se transformă în hidrocarburi gazoase și nu gradul de transformare totală a acestuia în produși de piroliză. Fracțiunea lichidă condensată la ieșirea din reactor nu conține izooctan netransformat. Din datele experimentale rezultă deci că între 5 și 20% gravimetrice din produșii primari formați la descompunerea izooctanului se transformă în hidrocarburi lichide, dintre care ponderea cea mai mare o dețin hidrocarburile aromatice. Timpul scurt (~ 0,5 s) și temperatura ridicată (825 ^{0}C) reprezintă parametrii optimi pentru obținerea de randamente maxime de produși gazoși, deoarece în aceste condiții sunt favorizate cu precădere reacțiile endoterme de scindare β a legăturilor C - C și C - H. La timpi lungi de reacție și temperaturi ridicate cantitatea de hidrocarburi aromatice crește, probabil datorită intensificării unor reacții de cicloadiție cu participarea olefinelor C_2 - C_4, inclusiv a unor radicali de tip alilic urmate de reacții de dehidrogenare a compușilor ciclici. Compoziția complexă în hidrocarburi aromatice a fracțiunii lichide la ieșirea din reactor sugerează totodată că o cantitate însemnată din cocsul, care se depune în reactor și în răcitorul de gaz cracat, rezultă prin intermediul acestor hidrocarburi aromatice [20].

Concluzii

Izooctanul se descompune în proporţie de 80-95% în produşi gazoşi, şi în proporţie 5-20% în hidrocarburi lichide, la severităţi de reacţie similare celor industriale. Transformarea izooctanului în produşi este practic totală, iar fracţiunea lichidă conţine preponderent hidrocarburi aromatice.

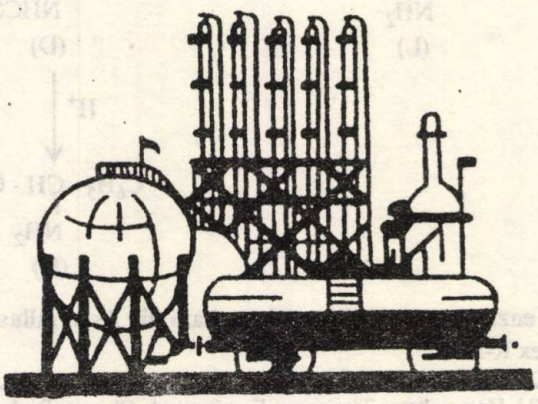
Randamente maxime în produşi gazoşi se obţin la temperatură ridicată (825 ^{0}C) şi timp scurt de reacţie (0,5 s), deoarece în aceste condiţii sunt favorizate reacţiile endoterme de scindare β a legăturilor C - C şi C - H. La timpi mai mari se intensifică reacţiile secundare de descompunere cu participarea propenei şi izobutenei, mediate îndeosebi de atomii de hidrogen.

Concentraţia mare a etanului în gazul cracat la temperaturi ridicate se datorează participării propenei şi etenei la reacţii de disproporţionare moleculară cu formare de radical etil.

Bibliografie

1. STEPUHOVICH, A.D. şi ULITZKII, V.A., Kinetika i termodinamika radical' nih reaktzii krekinga, Ed. Himia, Moscova, 1975
2. MAGARIL, R.Z., Teoreticheskie osnovî himiceskih protzessov pererabotki nefti, Ed. Himia, Moscova, 1976
3. *** "Symposium über akttuelle wissenschaftliche Probleme der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen", Leipzig, 1979
4. VÂNTU, V., MIHAIL, R., MĂCRIŞ, V. şi IVĂNUŞ, G., Piroliza hidrocarburilor, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1980
5. SUCIU, G., C., Progrese în procesele de prelucrare a hidrocarburilor, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1977, p. 23
6. BOLOCAN, I., CUIBAN, E. şi CUIBAN, F., Rev. Chim. (Bucureşti), **44**, nr. 6, 1993, p. 515
7. ALBU, M., DIMITRIU, R. şi CUIBAN, F., International Chemical Engineering, **26**, nr. 3, 1986, p. 451
8. SEVELKOVA, L.V., VEDENEEVA, L.M., SOKOLOVSKAYA, V.G., NAMETKIN, N.S., BAKH, G., TSIKHLINSKII, V. şi TSIMMERMAN, G., Neftehimia, XXV, nr. 4, 1985, p. 503
9. DOUE, F. şi GUIOCHON, G., J. Phys. Chem., **73**, nr. 9, 1969, p. 2804
10. RANZI, E., DENTE, M., PIERUCCI, S. şi BIARDI, G., Ind. Eng. Chem. Fundam., **22**, 1983, p. 132
11. BULL, K.R., MARSHALL, R.M. şi PURNELL, J.H., Proc. R. Soc. Londra, Seria A, **342**, nr. 1629, 1975, p. 259
12. LEVUSCH, S.S. şi ABADZHEV, S.S., Netehimia, XIII, nr. 3, 1973, p. 431
13. PACEY, PH.D. şi WIMALASENA, J.H., Chem. Phys. Lett., **53**, nr. 3, 1978, p. 593
14. BARONNET, F. şi NICLAUSE, M., Int. J. Chem. Kinet., **3**, nr. 3, 1971, p. 197
15. MARQUAIRE, P.M. şi CORNE, G.M., React. Kinet. Catal. Lett., **9**, nr. 2, 1978, p. 171
16. FURIMSKY, E. şi LAIDLER, K.J., Can. J. Chem., **50**, 1972, p. 1115
17. SZIROVICZA, L. şi MARTA, F., React. Kinet. Catal. Lett., **3**, nr. 1, 1975, p. 9
18. BOLOCAN, I. şi CUIBAN, F., Rev. Roum. Chim., **37**, nr. 11-12, 1992, p. 1365
19. BOLOCAN, I. şi CUIBAN, F., Rev. Roum. Chim., **36**, nr. 4-7, 1991, p. 819
20. DIMITRIU, R., ALBU, M., CUIBAN, F., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, nr. 9, 1987, p. 765

Intrat în redacţie: 14 I 1994



CARMEN BOERIU
DIANA OANĂ
GABRIELA PREDA
ADRIANA KAYCSA
E. DERETEY
FRANCISC PETER

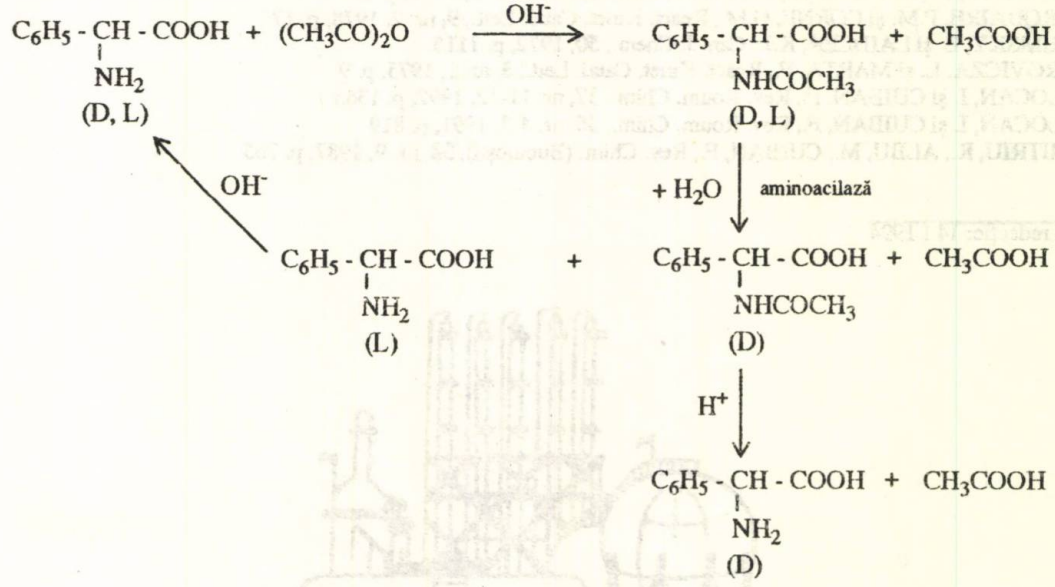
Utilizarea aminoacilazei imobilizate pentru separarea D-fenilglicinei din racemic

C.Z.: 547. 466. 2

A procedure for isolation of D-phenylglycine from its racemic mixture by enzymatic hydrolysis of the L-enantiomer of N-acetyl-D,L-phenylglycine is described. The hydrolysis was catalyzed by an aminocylase from Aspergillus oryzae immobilized by ionic bonding on DEAE-Filtradex R-50. The kinetics of hydrolysis and the effects of pH, temperature, metal ions and concentration of cobaltous ions on the activity of immobilized aminocylase were investigated, using N-acetyl-D,L-phenyl-glycine as the enzyme substrate.

D-fenilglicina şi derivaţii săi sunt utilizaţi pentru obţinerea de peniciline semisintetice şi cefalosporine, antibiotice cu acţiune puternică faţă de microbi Gram (+) şi Gram (-). Deoarece fenilglicina nu se găseşte în natură, ea se sintetizează chimic obţinându-se amestecul racemic care se separă în enantiomeri prin metode chimice şi enzimatice. Metodele enzimatice se bazează pe hidroliza enantioselectivă a unor derivaţi ai aminoacidului liber. S-a obţinut astfel D-fenilglicină din D, L-glicinamidă [1], 5-fenilhidantoină [2], N-fenilacetil-D,L-fenilglicină [3,4] şi N-acil-D, L-fenilglicină [5 -7].

În acestă lucrare se prezintă un procedeu enzimatic de separare a D-fenilglicinei din amestecul racemic, conform următoarei scheme de reacţie:



Drept catalizator enzimatic s-a utilizat aminoacilază din Aspergillus oryzae imobilizată prin legare ionică pe DEAE-Filtradex R-50.

Dr. ing. CARMEN BOERIU, Universitatea Timişoara. Facultatea de Chimie, Biologie şi Geografie. Chim. DIANA OANĂ, Universitatea Tehnică Timişoara. Facultatea de Inginerie Chimică. Ing. GABRIELA PREDA, ing. ADRIANA KAYCSA, ing. E. DERETEY, ing. FRANCISC PETER, Institutul de Ştiinţe Chimice şi Tehnologice

Partea experimentală

DEAE-Filtradex R-50 (similar cu DEAE-Sephadex), obținut la Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași, a fost utilizat ca suport pentru imobilizarea aminoacilazei.

N-acetil-D, L-fenilglicina s-a obținut prin tratarea D, L-fenilglicinei cu anhidridă acetică în mediu bazic [8]. Ceilalți reactivi utilizați în experimente au fost de puritate analitică și au provenit de la firma "Reactivul" România.

Aminoacilaza s-a obținut din culturi de Aspergillus oryzae [9] și a fost imobilizată prin legare ionică.

Activitatea aminoacilazei imobilizate s-a determinat astfel: 5 ml catalizator, măsurat sub tampon fosfat 0,1 M de *p*H 7, 15 ml tampon fosfat 0,1 M de *p*H 7,0 și 10 ml soluție 0,1 M de N-acetil-D, L-fenilglicină, de *p*H 7, conținând 1,5 mM $CoCl_2$, s-au incubat timp de 30 min. la 37 ^{0}C, sub agitare. S-au luat probe la anumite intervale de timp, care s-au filtrat pentru îndepărtarea catalizatorului solid insolubil, iar L-fenilglicina formată a fost determinată cantitativ prin metoda colorimetrică cu ninhidrină [10]. Asemănător s-a efectuat și studiul cinetic. Activitatea catalitică a enzimei s-a exprimat în μ moli de L-fenilglicină eliberați într-un minut de 1 ml de enzimă imobilizată. Viteza inițială de reacție s-a calculat prin corelarea lineară a datelor de conversie, exprimate în moli/l, în funcție de timpul de reacție, pentru primele 30 min de reacție.

Reactorul micropilot de tip coloană cu volum de 5 l, termostatat la 50 ^{0}C, a fost alimentat continuu cu o soluție de N-acetil-D, L-fenilglicină de concentrație 0,2 M și *p*H 7, conținând ioni de Co^{2+} ca activatori pentru enzimă. Conversia substratului a fost determinată fie colorimetric cu ninhidrină, fie polarimetric, determinând rotația optică la 578 nm. S-a determinat o relație lineară între concentrația L-fenilglicinei din amestecul de reacție și rotația optică.

Rezultate și discuții

Studiul cinetic al reacției de hidroliză enzimatică enantioselectivă a N-acetil-D, L-fenilglicinei s-a realizat prin urmărirea în timp a concentrației L-fenilglicinei eliberată în reacție și determinarea vitezelor inițiale de reacție pentru diferite concentrații inițiale de substrat, conform modelului Michaelis-Menten (tabelul 1).

Parametrii cinetici determinați pentru aminoacilază (A. oryzae) imobilizată prin legare ionică pe DEAE-Filtradex R-50 sunt:

$$K_M = 11{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$
$$V_{max} = 38{,}0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \cdot \text{min}$$

Valorile parametrilor cinetici demonstrează că reacția de hidroliză enzimatică enantioselectivă a N-acetil-D, L-fenilglicinei decurge cu viteze ridicate, iar asocierea enzimei cu substratul este medie.

Influența temperaturii asupra activității aminoacilazei imobilizate în reacția de hidroliză a fenilglicinei acetilate a fost studiată pentru un domeniu larg de temperatură cuprins între 30-80 ^{0}C (fig. 1).

Din grafic se observă că activitatea catalitică a aminoacilazei imobilizate crește cu creșterea temperaturii în domeniul 30-60 ^{0}C, ce corespunde creșterii normale a vitezei de reacție cu temperatura. La temperaturi mai mari de 60 ^{0} C activitatea enzimei scade, fapt ce se datorează inactivării termice.

Tabelul 1

DEPENDENȚA VITEZEI INIȚIALE A REACȚIEI DE HIDROLIZĂ A N-ACETIL-D, L-FENILGLICINEI, CATALIZATĂ DE AMINOACILAZA IMOBILIZATĂ, DE CONCENTRAȚIA SUBSTRATULUI

Concentrația substratului $[S] \times 10^3$, mol/l	Viteza inițială $[v_i] \times 10^6$, mol/l•min
3,33	8,81
5,00	11,05
8,33	16,23
13,00	19,22
12,67	23,49

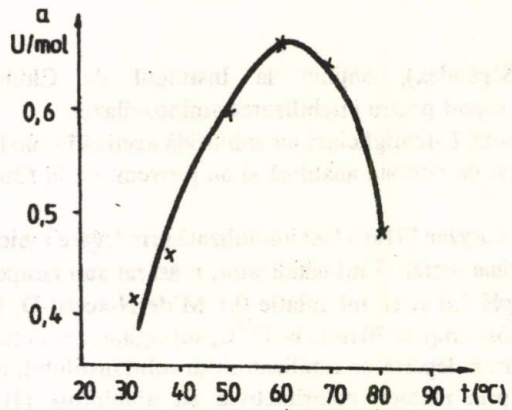


Fig. 1. Dependența activității aminoacilazei imobilizate de temperatură

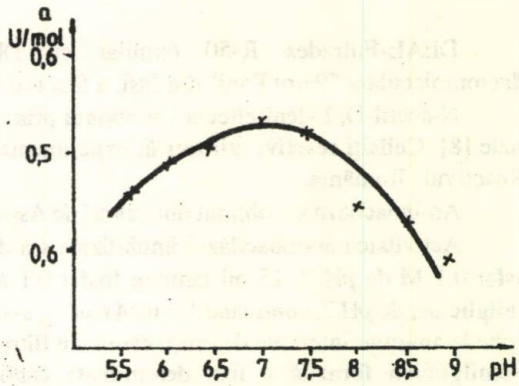


Fig. 2. Dependența activității aminoacilazei imobilizate de *p*H

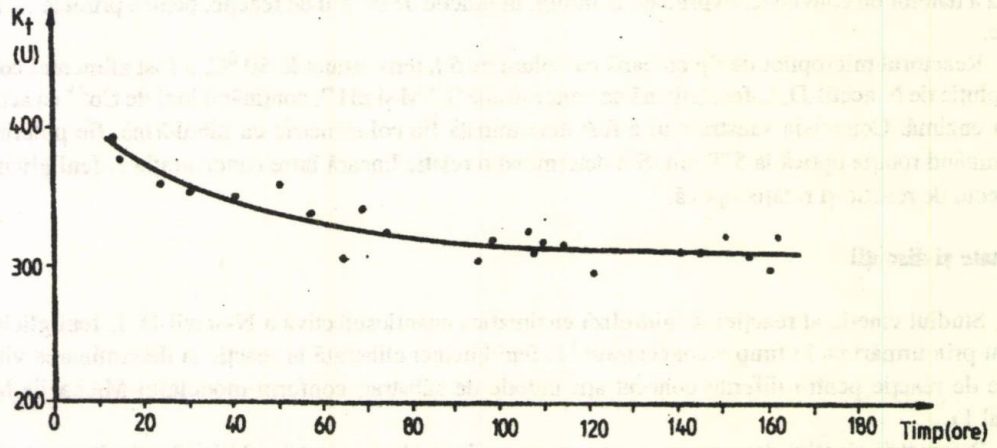


Fig. 3. Variația activității aminoacilazei în timp, într-un reactor tip coloană cu funcționare continuă

După cum se știe, unul din factorii care influențează puternic activitatea enzimelor este *p*H-ul mediului de reacție, fiecare enzimă având un domeniu optim de *p*H în care manifestă activitate maximă. În acest sens, s-a studiat dependența de *p*H a activității aminoacilazei imobilizate pe DEAE-Filtradex R-50 demonstrându-se că *p*H-ul optim al reacției de hidroliză a N-acetil-D, L-fenilglicinei catalizată de aminoacilază este 7,0 (fig. 2).

Aminoacilaza din Aspergillus oryzae este o metaloproteină ce conține atomi de zinc și este puternic influențată de ionii metalici prezenți în mediul de reacție. Studiind variația activității aminoacilazei imobilizate în prezența unor ioni metalici dizolvați în soluția de substrat, s-a pus în evidență efectul activator manifestat de ionii de Co^{2+}, precum și acțiunea inhibantă a celorlalți ioni (tabelul 2). Aceste observații s-ar putea explica prin aceea că ionul metalic dizolvat în mediul de reacție poate substitui zincul din molecula enzimei, formând o nouă enzimă cu activitate mai mare (în cazul cationului de cobalt) sau mai mică (pentru ceilalți cationi) decât enzima inițială în reacția pe care o catalizează.

Studiind influența concentrației ionilor Co^{2+} asupra activității aminoacilazei imobilizate, s-a observat că domeniul de concentrații în care efectul activant al cationului de cobalt asupra activității enzimei este maxim și este cuprins între $5 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ moli/l, deși efecte activante s-au înregistrat pe domenii mai largi de concentrații (tabelul 3).

În vederea aplicării tehnologice a hidrolizei enzimatice pentru obținerea D-fenilglicinei s-a studiat comportarea aminoacilazei imobilizate pe DEAE-Filtradex R-50 într-un reactor enzimatic tip coloană, în care s-a realizat transformarea N-acetil-L-fenilglicinei din amestecul racemic în L-fenilglicină. S-a observat în timpul funcționării o dezactivare lentă a catalizatorului, după 162 h de funcționare continuă, capacitatea catalitică a coloanei fiind 90% din valoarea inițială (fig. 3).

În aceste condiții, timpul de înjumătățire a activității catalizatorului este de 46,6 zile și corespunde unei constante de dezactivare de $6,2 \cdot 10^{-4}$ h^{-1}. Constanta de dezactivare s-a calculat cu relația:

$$K_d = (1/t) \cdot \ln (a_0/a_t)$$

unde a_0 și a_t reprezintă activitatea enzimei la timpul 0 și după timpul t de funcționare.

Timpul de înjumătățire este:

$$t_{1/2} = 0,693/K_d$$

Tabelul 2

EFECTUL IONILOR METALICI ASUPRA ACTIVITĂȚII AMINOACILAZEI IMOBILIZATE

Sarea adăugată, 1,5 x 10^{-3}, mol/l	Activitatea enzimei, U/ml	Activitatea relativă , %
-	0,458	100,0
$CoCl_2$	0,528	115,8
$CuCl_2$	0,371	81,0
$NiCl_2$	0,361	78,8
$FeCl_3$	0,405	88,4
$MnCl_2$	0,348	76,0
$CdCl_2$	0,295	64,4
$MgCl_2$	0,340	74,2

Tabelul 3

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI IONILOR DE COBALT (II) ASUPRA ACTIVITĂȚII AMINOACILAZEI IMOBILIZATE

Concentrația Co^{2+}, mol/l	Activitatea enzimei, U/ml	Activitatea relativă , %
0	0,326	100,0
1 x 10^{-4}	0,408	125,1
5 x 10^{-4}	0,425	130,3
1 x 10^{-3}	0,545	167,1
5 x 10^{-3}	0,492	150,9
1 x 10^{-2}	0,406	124,5
5 x 10^{-2}	0,397	121,7

Efluentul coloanei de hidroliză a fost prelucrat în continuare pentru separarea produșilor de reacție. Astfel, soluția a fost concentrată într-un evaporator rotativ până la aproximativ 1/5 din volumul său inițial și răcită lent pentru separarea L-fenilglicinei (randament de separare 85-90%) care, după izolare, se racemizează în mediu bazic în vederea reintroducerii în proces în faza de acetilare. N-acetil-D-fenilglicina nehidrolizată enzimatic și rămasă în soluția concentrată se separă după acidulare până la *p*H 1-2 și se hidrolizează în mediu acid (HCl 2,5 N) la D-fenilglicină. Prin aducerea *p*H-ului soluției la valoarea *p*H-ului izoelectric al aminoacidului (*p*H=5, 6), acesta cristalizează și se poate separa prin filtrare. Prin acest procedeu s-a obținut D-fenilglicină de puritate ridicată, confirmată prin spectroscopie IR (compusul prezintă benzile de absorbție caracteristice, identice cu cele ale produsului etalon de catalog) cromatografie în strat subțire și polarimetrie ($[\alpha]_{578}^{25} = -158^0$, c=1, în HCl 1N).

Concluzii

S-a studiat activitatea aminoacilazei din Aspergillus oryzae imobilizată prin legare ionică pe DEAE-Filtradex R-50 în reacția de hidroliză enantioselectivă/ a N-acetil-D, L-fenilglicinei. Au fost determinate condițiile optime de reacție, pentru care s-a efectuat testarea la scară micropilot. D-fenilglicina obținută în acest proces a avut puritate comparabilă cu cea obținută prin procedeele chimice clasice.

Bibliografie

1. BOESTEN, W.H.J., Brevet Germania nr. 2700456, 1977
2. VIGLIA, A.M.R., FASCETTI, E., PERRICONE, E. și DEGEN, L., Brevet Germania nr. 2811303, 1978
3. COLE, M. și UTTING, K.,Brevet Anglia, nr. 1369462, 1974
4. YAMSKOV, I.A., BUDANOV, M.V., DAVANKOV, V.A., NYS, P.S. și SAVITSKAYA, E.M., Bioorg. Khim., 5, 1979, p. 604
5. BIRNBAUM, S.M., LEVINTOV, L., KINGSLEY, R.B. și GREENSTEIN, I.P., J. Biol. Chem., **194**, 1952, p. 455
6. SZWAYCER, E., SZEWCZUK, A și MORDARSKI, M., Biotech. Bioeng., **23**, 1981, p. 1675
7. YOKOTE, Y., FUJITA, M., SCHIMURA, G., NOGUCHI, S., KIMURA, K și SAMEJIMA, J., Solid-phase Biochem., **1**, 1976, p. 1
8. OANA, D., EISLER, S., MUSCA, G. și POP, G., Rev. Chim. (București), **39**, nr. 2, 1988, p. 128
9. BACALOGLU, R., ANGHEL, A., SAUCIUC, A., STOI, A., POP, G., MUSCA, G., PETER, F., HAVA, T., BOERIU, C., BLASKO, A. și EISLER, S., Brevet R.O., nr. 95942, 1986
10. CADAVID, N.G. și PALADINI, A.C., Anal. Biochem., **9**, 1964, p. 170

Intrat în redacție: 11 XI 1991

BOGDAN BJOLA
DAN GEANĂ

Calculul diagramelor de faze lichid-lichid în sisteme polimer-solvent-nonsolvent

C.Z.: 541. 013 : 678

A general method is proposed for the calculation of the phase diagram of ternary system polymer-solvent-nonsolvent, using the Flory-Huggins model for activity coefficients. The method of the calculation of the binodal curve, spinodal curve and for the critical (plait) point are presented. Applications to some ternary systems are discussed.

Procesele de separare din amestecuri conținând polimeri sunt aplicate pe scară largă, în diverse tehnologii. Modelarea acestor procese presupune în mod obligatoriu determinarea diagramei de faze a sistemului. Aceasta se poate face prin măsurători experimentale, sau calculând curba binodală, cea spinodală și punctul critic pe baza unui model adecvat

În literatură este prezentată o serie de metode de calcul al diagramelor de faze pentru sistemele cu polimeri; diferențele dintre acestea țin în primul rând de modelul de coeficienți de activitate folosit. Cele mai utilizate sunt de tipul "Flory-Huggins" (se bazează pe teoria cu același nume), dar în ultimii 15 ani au fost propuse atât extinderi ale modelelor de tip G^E (NRTL, UNIQUAC etc), cât și ale ecuațiilor de stare la sisteme cu polimeri [1]. Alte tipuri de modele, cum ar fi cele bazate pe termodinamica "sistemelor continue" permit calcule pentru soluții de polimeri luând în considerare și distribuția de masă a polimerului [2].

Lucrarea prezintă o metodă generală de calcul al diagramelor de faze pentru sisteme ternare polimer - solvent - nonsolvent (acestea sunt printre cele mai întâlnite în practică), pe baza modelului Flory-Huggins prezentat de Tompa [3]. Sunt descrișii algoritmii de calcul ai curbei binodale, ai curbei spinodale și respectiv ai punctului critic. Ca exemple sunt prezentate aplicații pentru câteva sisteme de tipul menționat.

Calculul curbei binodale

Sistemele ternare studiate fac parte din categoria celor care au o pereche de componenți parțial miscibili (nonsolvent - polimer). În condiții constante de temperatură și presiune, domeniul de concentrații se împarte în două zone [3, 4] :

a) cea corespunzătoare sistemelor monofazice, stabilă din punct de vedere termodinamic;

b) cea corespunzătoare sistemelor multifazice, subîmpărțită la rândul ei după criteriul stabilității termodinamice în:

I) zona metastabilă, corespunzătoare domeniului de concentrații pentru care echilibrul termodinamic at putea fi totuși atins prin procedee ca suprarăcirea soluției;

II) domeniul labil, inaccesibil experimental.

Curba de echilibru (denumită și curba binodală) separă domeniul de concentrații corespunzător sistemelor omogene de cel corespunzător sistemelor eterogene.

Curba spinodală separă domeniul de concentrații accesibil experimental de cel inaccesibil.

La T și P constante, un sistem de tipul celui studiat în această lucrare, având compoziția situată în domeniul bifazic nu este stabil din punct de vedere termodinamic, scindându-se pentru a atinge echilibrul în două faze (numite faze conjugate) de compoziții diferite. Punctele de pe diagrama de concentrații, corespunzătoare celor două faze, se unesc printr-un segment, numit conodă; capetele tuturor conodelor

Ing. BOGDAN BJOLA,prof. dr. ing. DAN GEANĂ. Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială

determină curba conodă (sau binodală), iar calculul punctelor de pe acestă curbă se poate face printr-un algoritm de tipul flash - equilibrium, pornind de la următoarele ecuații [5]:

$$T' = T'' = T; \qquad P' = P'' = P \tag{1}$$

$$a_i' = a_i'' \qquad i = 1, \ldots . 3 \tag{2}$$

$$n_{s,i} = \phi_i' n_s' + \phi_i'' n_s'' \qquad i = 1, \ldots . 3 \tag{3}$$

$$\sum_{i=1}^{3} \phi_i' = 1 \qquad \sum_{i=1}^{3} \phi_i'' = 1 \tag{4}$$

(cu a s-a notat activitatea termodinamică, cu n s-a notat numărul de moli, cu $n_{s,i}$ numărul total de segmente molare din specia i [3], cu n'_s numărul total de segmente din faza ', iar cu ϕ fracțiile volumetrice; cele două faze în echilibru sunt desemnate prin simbolurile ' și respectiv " ; ecuațiile (2) s-au obținut din condițiile de egalitate a potențialelor chimice).

Din cele 13 variabile ale sistemului format de ecuațiile (2-4) (T, P, $n_{s,1}$, $n_{s,2}$, $n_{s,3}$, n'_s, n_s'', ϕ'_1, ϕ'_2, ϕ'_3, ϕ''_1, ϕ''_2, ϕ''_3) se fixează cinci: temperatura, presiunea și numerele totale de segmente molare din fiecare component ($n_{s,i}$). În locul rezolvării sistemului nelinear generat de ecuațiile (2-4) a fost preferată o procedură de substituții succesive [6]. Astfel, folosind notațiile:

$$K_i = \phi_i'/\phi_i''$$

$$\alpha = n_s'/(n_s' + n_s'')$$

ecuațiile (2) și (3) se pot rearanja sub forma:

$$\phi_i' = \frac{\phi_i}{(K_i - 1)\alpha + 1} \qquad i = 1, \ldots . 3 \tag{5}$$

$$\phi_i'' = \frac{K_i \phi_i}{(K_i - 1)\alpha + 1} \qquad i = 1, \ldots . 3 \tag{6}$$

Din ecuațiile de bilanț (4) și din ecuațiile (5-6) se obțin expresiile:

$$\sum_{i=1}^{3} \phi_i' = \sum_{i=1}^{3} \frac{\phi_i}{(K_i - 1)\alpha + 1} = 1 \tag{7}$$

$$\sum_{i=1}^{3} \phi_i'' = \sum_{i=1}^{3} \frac{K_i \phi_i}{(K_i - 1)\alpha + 1} = 1 \tag{8}$$

Din ecuațiile (7-8) rezultă egalitatea:

$$\sum_{i=1}^{3} \frac{(K_i - 1)\phi_i}{(K_i - 1)\alpha + 1} = 0 \tag{9}$$

care poate fi considerată o ecuație în α; pentru cazul studiat (sistem tricomponent) aceasta este de ordinul doi, putând fi rezolvată analitic (se folosește notația $k = K_i - 1$):

$$\alpha^2 + \left(\sum_{i=1}^{3} \frac{1 - \phi_i}{k_i} \right) + \frac{\sum_{i=1}^{3} \phi_i k_i}{\prod_{i=1}^{3} k_i} = 0 \tag{10}$$

Activitatea termodinamică se poate scrie ca produs între fracția volumetrică și coeficientul de activitate definit în scala acestui tip de concentrație:

$$a_i = \phi_i \gamma_i$$

astfel încât, ținând cont și de ecuațiile (2), constanta K_i se poate exprima și ca raport al coeficienților de activitate:

$$K_i = \gamma_i''/\gamma_i'$$

Principalele etape ale algoritmului de calcul sunt următoarele:

- se propun valori pentru compozițiile celor două faze;
- se calculează activitățile termodinamice din ecuațiile corespunzătoare modelului folosit;
- se calculează K_i ca raport al coeficienților de activitate;
- se rezolvă ecuația (9); cu valoarea calculată pentru α se generează noi valori pentru compozițiile celor două faze, folosind ecuațiile (5) și (6);
- se repetă etapele de mai sus până când criteriul de convergență, propus pentru compozițiile celor două faze, este atins.

Calculul activității termodinamice pe baza modelului Flory-Huggins

Pentru calculul activităților termodinamice în vederea explicitării ecuațiilor (2) în funcție de variabilele sistemului s-a folosit modelul Flory-Huggins [7,8] extins la sisteme tricomponente de Tompa [3]. Entalpia liberă de amestecare, conform Tompa [3], este:

$$\Delta^{am}G/RT = n_1 \ln\phi_1 + n_2 \ln\phi_2 + n_3 \ln\phi_3 + \chi_{12} n_1 \phi_2 + \chi_{13} n_1 \phi_3 + \chi_{23} n_2 \phi_3 \qquad (13)$$

Indicii se referă la nonsolvent (1), solvent (2), polimer (3); n_i și ϕ_i se referă la numere de moli, respectiv fracții molare, iar χ_{ij} la coeficienții de interacție. Derivând expresia (13) în funcție de numărul de moli n_i se obțin expresiile activităților termodinamice pentru cei trei componenți:

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln a_1 = \ln\phi_1 + 1 - m_1 \sum_{i=1}^{3} (\phi_i/m_i) + m_1 \sum_{i=1}^{3} (\chi_{1i}\phi_i) - m_1 \sum_{j=i+1}^{3} \sum_{i=1}^{2} (\chi_{ij}\phi_i\phi_j)$$

$$\frac{\Delta\mu_2}{RT} = \ln a_2 = \ln\phi_2 + 1 - m_2 \sum_{i=1}^{3} (\phi_i/m_i) + m_2 \sum_{i=1}^{3} (\chi_{2i}\phi_i) - m_2 \sum_{j=i+1}^{3} \sum_{i=1}^{2} (\chi_{ij}\phi_i\phi_j)$$

$$\frac{\Delta\mu_3}{RT} = \ln a_3 = \ln\phi_3 + 1 - m_3 \sum_{i=1}^{3} (\phi_i/m_i) + m_3 \sum_{i=1}^{3} (\chi_{3i}\phi_i) - m_3 \sum_{j=i+1}^{3} \sum_{i=1}^{2} (\chi_{ij}\phi_i\phi_j) \qquad (14\ a, b, c)$$

Din ecuațiile de mai sus se calculează coeficienții de activitate definiți în scala fracției volumetrice, necesari pentru explicitarea constantelor K_i.

Calculul curbei spinodale

Curba spinodală separă zona termodinamic stabilă a domeniului de compoziții de cea instabilă. Condiția de stabilitate termodinamică a unui sistem, aflat la temperatură și presiune constante, se poate scrie [4]:

$$D = \begin{bmatrix} G_{22} & G_{23} & \cdots & G_{2N} \\ G_{23} & G_{33} & \cdots & G_{3N} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ G_{2N} & G_{3N} & \cdots & G_{NN} \end{bmatrix} \geq 0 \qquad (15)$$

(utilizând notațiile):

$$G_i = \frac{\partial(\Delta^{am}G/RT)}{\partial\phi_i}, \qquad G_{ij} = \frac{\partial(\Delta^{am}G/RT)}{\partial\phi_i\partial\phi_j}, \qquad G_{ijk} = \frac{\partial(\Delta^{am}G/RT)}{\partial\phi_i\partial\phi_j\partial\phi_k}$$

La limita zonei termodinamic stabilă, pe curba spinodală, determinantul devine 0, ceea ce pentru un sistem tricomponent duce la ecuația:

$$D = G_{22}G_{33} - G_{23}^2 = 0 \qquad (16)$$

care poate fi scrisă şi sub forma:

$$G_{22}/G_{23} = G_{23}/G_{33} = g \tag{17}$$

Utilizând ecuaţia (13) se obţin:

$$G_{22} = \frac{1}{m_1\phi_1} + \frac{1}{m_2\phi_2} - \chi_1 - \chi_2 \tag{18a}$$

$$G_{33} = \frac{1}{m_1\phi_1} + \frac{1}{m_3\phi_3} - \chi_1 - \chi_3 \tag{18b}$$

$$G_{23} = \frac{1}{m_1\phi_1} - \chi_1 \tag{18c}$$

astfel încât ecuaţia (16) devine:

$$\sum m_i\phi_j - \sum m_i m_j(\chi_i + \chi_j)\phi_i\phi_j + m_1m_2m_3(\chi_1\chi_2 + \chi_2\chi_3 + \chi_3\chi_1)\phi_1\phi_2\phi_3 = 0 \tag{19}$$

unde:

$$\chi_1 = \chi_{12} - \chi_{23} + \chi_{31}$$

$$\chi_2 = \chi_{12} + \chi_{23} - \chi_{31}$$

$$\chi_3 = -\chi_{12} + \chi_{23} + \chi_{31}$$

Cunoscând χ_{ij}, se poate rezolva ecuaţia (19) fixând una din variabile şi utilizând ecuaţiile de bilanţ de masă.

Calculul punctului critic

Punctul critic nu poate fi atins prin algoritmul de calcul al binodalei, datorită problemelor de convergenţă din zona acestuia. Pentru evaluarea lui, s-a folosit condiţia termodinamică pentru punctul critic [4]:

$$D^* = \begin{vmatrix} \partial D/\partial\phi_2 & \partial D/\partial\phi_3 & \cdots & \partial D/\partial\phi_N \\ G_{23} & G_{33} & \cdots & G_{3N} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ G_{2N} & G_{3N} & \cdots & G_{NN} \end{vmatrix} = 0 \tag{20}$$

unde D este determinantul din ecuaţia (15). În teoria echilibrului între faze, ecuaţia (20), este însoţită şi de restricţia:

$$D^{\neq} = \begin{vmatrix} \partial D^*/\partial\phi_2 & \partial D^*/\partial\phi_3 & \cdots & \partial D^*/\partial\phi_N \\ G_{23} & G_{33} & \cdots & G_{3N} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ G_{2N} & G_{3N} & \cdots & G_{NN} \end{vmatrix} \geq 0 \tag{21}$$

Ecuaţia (20) poate fi scrisă pentru un sistem cu trei componenţi; forma obţinută:

$$(G_{222}G_{33} - G_{22}G_{233} - 2G_{23}G_{223})G_{33} - (G_{223}G_{33} - G_{22}G_{333} - 2G_{23}G_{233})G_{23} = 0$$

poate fi prelucrată, rezultând următoarea expresie:

$$G_{222} - 3gG_{223} - 3g^2G_{223} - g^3G_{333} = 0 \tag{22}$$

unde g are semnificaţia din ecuaţia (17). Calculând derivatele parţiale de ordin doi şi trei ale entalpiei

libere de amestecare conform modelului Flory-Huggins (ecuația 13) se obține expresia:

$$\sum_{i=1}^{3} ((m_i^2\phi_i)/(1-\chi_i m_i\phi_i)^3) = 0 \qquad (23)$$

Pentru calculul punctului critic, se rezolvă sistemul format din ecuațiile (19), (23) la care se adaugă ecuația de bilanț de masă:

$$\sum_{i=1}^{3} \phi_i = 1 \qquad (24)$$

Din seturile de soluții obținute, o parte sunt imaginare, iar o parte situate în afara intervalului (0, 1). În afară de soluția corespunzătoare punctului critic mai pot exista altele, în zona din interiorul spinodalei; calculul acestora este util pentru sistemele trifazice [3]. Alegerea riguroasă a soluției se face pe baza restricției (21). Dacă s-au calculat, în prealabil, binodala și spinodala, se poate evita folosirea inecuației (23) (și implicit calculul derivatei de ordin patru pentru $\Delta^{am}G/RT$), întrucât compozițiile aproximative ale punctului critic sunt accesibile cu o precizie satisfăcătoare. Din același motiv, tipul de metodă numerică folosit pentru rezolvarea sistemului are mai puțină importanță, aproximarea inițială fiind foarte aproape de soluție (se pot folosi inclusiv produse software de tip "Eureka", "Mathcad" etc).

Rezultate și discuții

Sunt prezentate diagramele de fază pentru patru sisteme; curba binodală este reprezentată cu linie continuă, cea spinodală cu linie punctată, iar punctul critic cu un cerc.

Așa cum se poate vedea, curba binodală calculată nu atinge punctul critic din cauza problemelor de convergență din zona respectivă. Distanța de la ultima conodă la punctul critic este suficient de mică pentru a putea închide în mod satisfăcător binodala. Sistemele au fost astfel alese pentru a putea compara rezultatele obținute cu date similare din literatură [3,9].

Sistemul din figura 1 face parte din categoria celor care nu pun probleme deosebite de calcul, alura curbei conode fiind tipică pentru sisteme polimer - solvent - nonsolvent; este ales și de alți autori [3, 9] ca un prim test pentru verificarea algoritmilor folosiți.

Figurile 2, 3, 4 prezintă diagramele de faze pentru același sistem ternar aflat în condiții diferite de temperatură și presiune.

Este ilustrată influența parametrului χ_{23} asupra curbelor binodale și respectiv spinodale: o valoare mică a acestuia (și în special una negativă) - corespunzând unei miscibilități mai scăzute între polimer și solvent - duce la micșorarea considerabilă a domeniului de compoziții corespunzător sistemelor monofazice. În plus, alura curbei binodale capătă o formă mai puțin obișnuită, punând probleme de convergență în algoritmii de calcul folosiți.

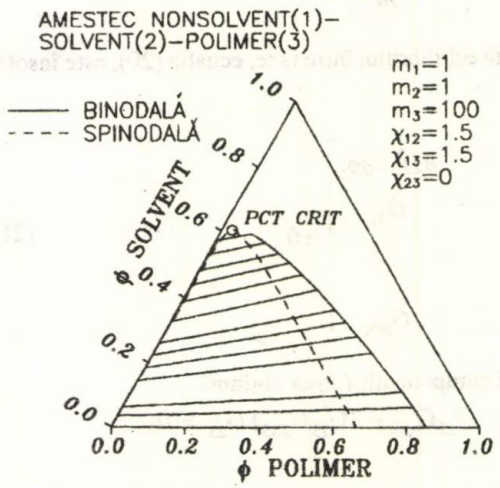


Fig. 1. Diagrama de faze lichid-lichid pentru un sistem ternar nonsolvent (1) - solvent (2) - polimer (3)

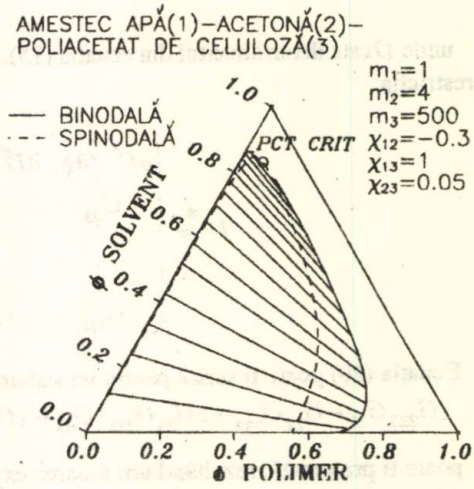


Fig. 2. Diagrama de faze lichid-lichid pentru sistemul ternar apă (1) acetonă (2) - poliacetat de celuloză (3). χ_{12} = -0,3

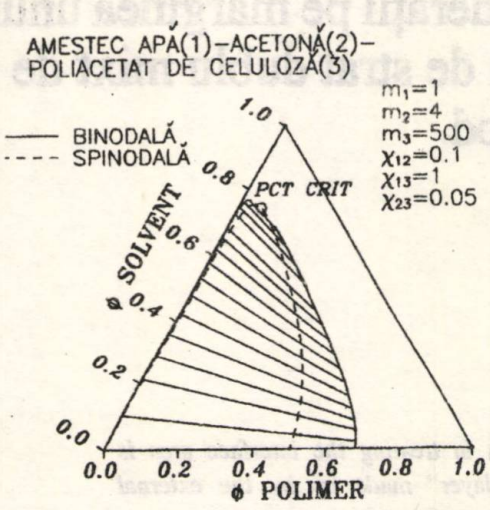


Fig. 3. Diagrama de faze lichid-lichid pentru sistemul ternar apă (1) acetonă (2) - poliacetat de celuloză (3). $\chi_{12} = 0{,}1$

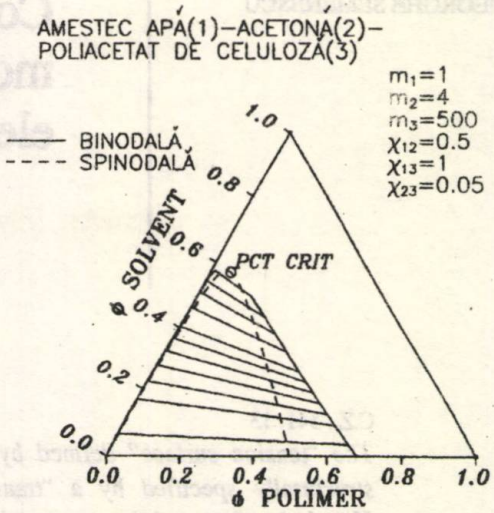


Fig. 4. Diagrama de faze lichid-lichid pentru sistemul ternar apă (1) acetonă (2) - poliacetat de celuloză (3). $\chi_{12} = 0{,}5$

Concluzii

Lucrarea propune o metodă de calcul al diagramei de faze pentru sisteme ternare polimer - solvent - nonsolvent. Sunt prezentați algoritmii pentru calculul curbei binodale, al curbei spinodale și respectiv al punctului critic.

Pentru calculul coeficienților de activitate a fost ales modelul Flory-Huggins; algoritmii de calcul prezentați sunt generali, pot fi folosiți și cuplați cu alte modele specifice' soluțiilor de polimeri.

Exemplele testate au arătat o bună convergență a procedurii, iar rezultatele aplicațiilor rezolvate pentru testare au fost comparate cu calcule similare din literatură [3, 9].

Programul de calcul prezintă unele probleme de convergență pentru sistemele conținând polimer de masă molară mare (peste 10^5 g/mol), aspect reieșit și din alte lucrări din literatură [1, 9].

Bibliografie

1. CHEN, C.C., Fluid Phase Equilibria, **83**, 1993, p. 301
2. COTTERMAN, R.L., BENDER, R. și PRAUSNITZ, J.M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **24**, 1985, p. 194
3. TOMPA, H., Polymer Solutions, Butterworths, London, 1956
4. NOVAK, J.P., MATOUS, J. și PICK, J., Liquid-Liquid Equilibria, Academia, Praga, 1987
5. PRAUSNITZ, J.M., ANDERSON, T.F. și GREENS, E.A., Eckert, C.A., Hsieh, R., O'Connell, J.P., Computer Calculations for Multicomponent Vapour-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ. 1980
6. HEIDEMANN, R.A., Fluid Phase Equilibria, **14**, 1983, p. 55
7. HUGGINS, M.L., J. Chem. Phys., **9**, 1941, p. 440
8. FLORY, P.J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press Ithaca, 1953
9. ALTENA, F.W., Ph. Thesis, Technische Hogeschool Twente, Enschede, 1982

Intrat în redacție: 10 VIII 1994

GHEORGHE SEMENESCU

Considerații pe marginea unui model de strat dublu mixt de electrod

C.Z.: 541. 13

The "tension surface" defined by Gibbs in treating the interface area is structurally specified by a "transition layer" made up by the external Helmholtz plane and the one containing the surface active center.
In the "double mixed electrode layer" vision model, considered as one step taken towards the microscopic-level understanding of the electrolyte interface phenomena, the electrochemical sensors operation, as well as the electric phenomena at the membrane level are explained in a simpler manner, and the cyclic polarization potentiodynamic diagrams can be more simply interpreted.

Abordarea clasică a interfeței cu electrolitul a presupus o caracterizare termodinamică a acesteia, urmărindu-se răspunsul la perturbațiile de la starea de echilibru prin măsurători de curent, sarcină și potențial.

Din punct de vedere teoretic și tehnologic, fenomenele electrochimice de la interfața solid - sau lichid - electrolit prezintă interes deosebit în diverse domenii ca cele legate de limitarea sau combaterea coroziunii metalelor, conversia și stocarea energiei, transmiterea și stocarea informației la nivelul biosistemelor, optimizarea tehnologiilor de extracție cu solvenți, permselectivitatea membranelor, electroliza sau unele aspecte analitice importante ca de exemplu, cromatografia sau senzorii electrochimici.

În contrast cu stadiul avansat al progreselor tehnologice, aspectele privind mecanismul proceselor interfaciale sunt încă incomplet elucidate și în prezent nu există un model unitar care să descrie comportarea interfețelor.

Aspecte termodinamice privind interfața cu electrolitul

Cadrul termodinamic dezvoltat de Gibbs pentru tratarea regiunii de interfață, presupune, în esență, că toate proprietățile stratului de tranziție sunt determinate de aria și curbura unei suprafețe geometrice idealizate. Astfel, dacă se consideră o proprietate extensivă exprimată printr-o mărime X asociată sistemului termodinamic alcătuit din fazele α și β și regiunea interfacială (fig. 1), în interiorul celor două faze densitatea mărimii X fiind X_α și X_β, Gibbs consideră suprafața geometrică numită "suprafața de tensiune", plasată în regiunea interfeței.

Notând:

$$X_\alpha = X_\alpha V_\alpha \quad (1)$$

$$X_\beta = X_\beta V_\beta \quad (2)$$

unde V_α și V_β sunt volumele corespunzătoare fazelor α și β de o parte și de alta a suprafeței de tensiune, rezultă :

$$X \neq X_\alpha + X_\beta \quad (3)$$

deoarece în regiunea de interfață densitățile vor diferi de cele din interiorul fazelor α și β.

Dr. chim. GHEORGHE SEMENESCU, Universitatea Pitești. Facultatea de Științe

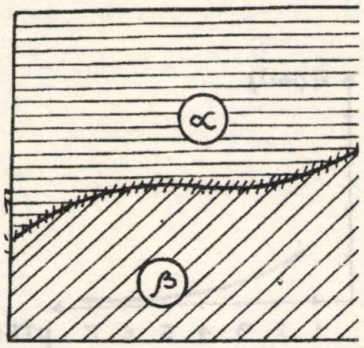


Fig. 1. Suprafața de tensiune în sens Gibbs

Gibbs asociază suprafeței de tensiune mărimi definite astfel:

$$X^S = X - (X_\alpha + X_\beta) \qquad (4)$$

Modelul lui Gibbs are avantajul de a conduce la rezultate cu un mare domeniu de aplicabilitate fără a se referi la structura concretă a stratului de tranziție. Dar un astfel de tratament nu permite înțelegerea detaliată a fenomenelor interfaciale, ca de exemplu, cele de la interfața electrod - electrolit [1].

Unele considerații pe marginea mecanismului de funcționare a senzorilor electrochimici

Observațiile lui Rechnitz cu privire la funcționabilitatea senzorilor electrochimici, semnalate încă din anii 1970 [2], sunt actuale și în prezent, iar legătura între mecanismul funcționării electrolizilor ion - selectivi cu membrană și cel al funcționării membranelor biologice, sesizată atunci de el, este perfect justificată.

Mecanismul de funcționare a senzorilor electrochimici, bazat pe echilibrele de schimb ionic între membrană și soluția de analizat, ce a făcut și face obiectul unei întregi literaturi de specialitate și care a fost amintit cu alte ocazii [1-5], intră uneori în contradicție cu datele experimentale.

Astfel de aspecte discordante, la care nu s-a răspuns încă în totalitate, le aducea în discuție chiar Rechnitz care susținea ideea unei reconcilieri urgente între modelele de mecanism și rezultatele experimentale.

Un argument interesant, în defavoarea mecanismului de funcționare a senzorilor electrochimici pe principiul echilibrului de schimb ionic și amintit doar în treacăt cu alte ocazii [1, 3-6], este adus printr-un experiment simplu și ușor verificabil. Astfel, pe schema constructivă, din figura 2, se realizează trei senzori electrochimici lichizi: unul de tipul R^+X^-, având drept substanță activă perclorat de cetildimetilbenzilamoniu, altul de tipul R^-Y^+, având drept substanță activă tetrafenilborat de potasiu și ultimul de tip R^+R^-, având ca substanță activă tetrafenilborat de cetildimetilbenzilamoniu [14].

Toți cei trei electrozi vor fi testați în soluții apoase conținând ionii care au stat la baza substanțelor active cu care au fost umpluți, după toate rigorile impuse de trasarea unor diagrame de calibrare.

Consecvenți fiind cu legăturile la bornele aparatului de măsură (un milivoltmetru cu impedanță mare de intrare) rezultatele obținute sunt de tipul celor prezentate în figurile 3-7 și în concordanță cu observațiile de mai jos.

Figura 3 prezintă un răspuns nernstian, crescător spre valori negative ale potențialului, odată cu creșterea activității anionului ClO_4^- din soluția de analizat

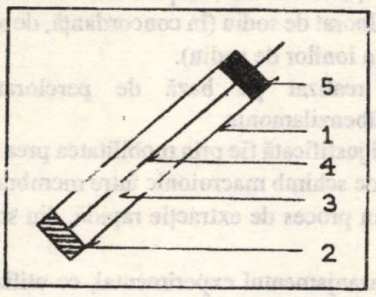


Fig. 2. Schema constructivă a unor senzori electrochimici lichizi
1. Corp electrodic; *2.* Suport conductibil inert (cărbune vegetal); *3.* Soluție nitrobenzenică a substanței active;
4. Fir conductor inox; *5.* Capac etanș

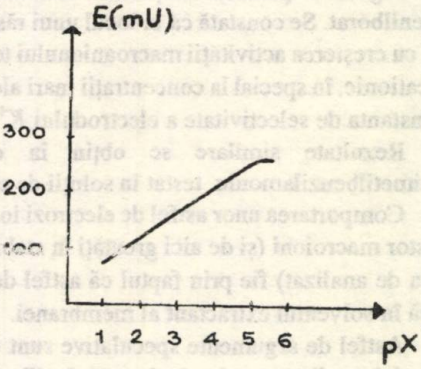


Fig. 3. Diagrama de calibrare a electrodului ClO_4^- selectiv realizat pe bază de perclorat de cetildimetilbenzilamoniu

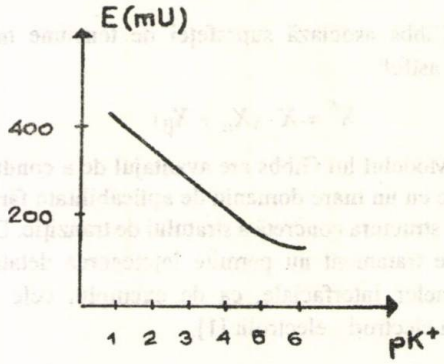


Fig. 4. Diagrama de calibrare a electrodului K^+ selectiv realizat pe bază de tetrafenilborat de potasiu

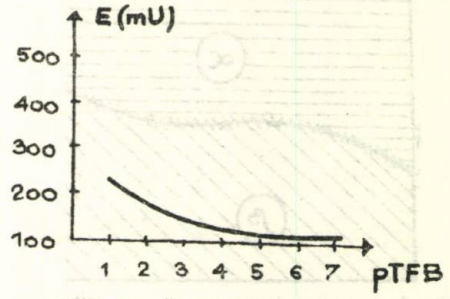


Fig. 5. Răspunsul electrodului realizat pe bază de tetrafenilborat de potasiu, la macroanionul tetrafenilborat

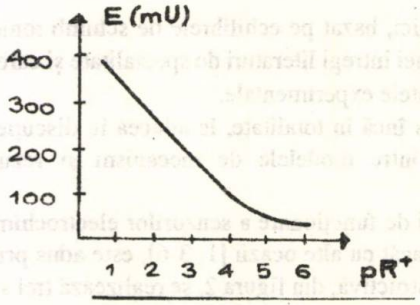


Fig. 6. Răspunsul electrodului realizat pe bază de (R^+R^-) la macrocationul cetil dimetilbenzilamoniu

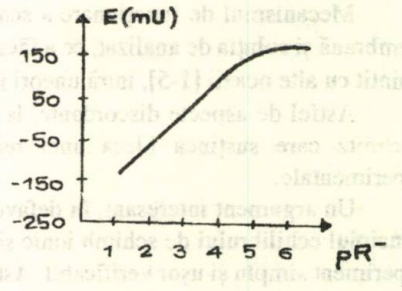


Fig. 7. Răspunsul electrodului realizat pe bază de (R^+R^-) la macroanionul tetrafenilborat

Figura 4 prezintă un răspuns linear, crescător spre valori pozitive ale potențialului, cu creșterea activității cationului K^+ din soluția test.

În ambele cazuri se poate considera că principiul echilibrului de schimb ionic, ce ar sta la baza mecanismului de funcționare a acestor senzori electrochimici, se confirmă.

Dar tot principiul echilibrului de schimb ionic impune acestor doi senzori electrochimici, reversibilitate pentru macrocationul R^+ (cetildimetilbenzilamoniu), în primul caz și pentru macroanionul R^- (tetrafenilborat), în cel de al doilea caz.

Figura 5 prezintă răspunsul electrodului realizat pe bază de tetrafenilborat la macroanionul tetrafenilborat. Se constată că în locul unui răspuns anionic, crescător spre valori negative ale potențialului, odată cu creșterea activității macroanionului tetrafenilborat din soluția de analizat, răspunsul electrodic este ușor cationic, în special la concentrații mari ale soluției de tetrafenilborat de sodiu (în concordanță, de altfel, cu constanta de selectivitate a electrodului K^+ - selectiv în prezența ionilor de sodiu).

Rezultate similare se obțin în cazul electrodului realizat pe bază de perclorat de cetildimetilbenzilamoniu, testat în soluții de clorură de cetildimetilbenzilamoniu.

Comportarea unor astfel de electrozi ion-selectivi ar putea fi justificată fie prin mobilitatea prea mică a acestor macroioni (și de aici greutăți în stabilirea unor echilibre de schimb macroionic între membrană și soluția de analizat) fie prin faptul că astfel de macroioni suferă un proces de extracție rapidă, din soluția apoasă în solventul extractant al membranei.

Astfel de argumente speculative sunt ușor înlăturate prin aranjamentul experimental, ce utilizează electrodul realizat pe bază de tetrafenilborat de cetildimetilbenzilamoniu (R^+R^-) și care dovedește reversibilitatea atât față de macroanionul tetrafenilborat (R^-), cât și pentru macrocationul cetildimetilbenzilamoniu (R^+), cu răspunsuri nernstiene anionice, respectiv cationice (fig. 6 și 7). Aceste răspunsuri sunt lineare, stabile, rapide și nu sunt perturbate nici de mobilitatea prea mică a macroionilor din soluția de analizat și nici de extracția lor în faza organică.

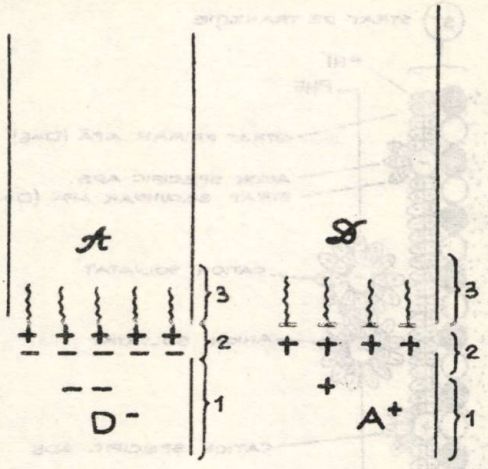


Fig. 8. Interfață ideal anion - selectivă

Fig. 9. Interfață ideal cation - selectivă

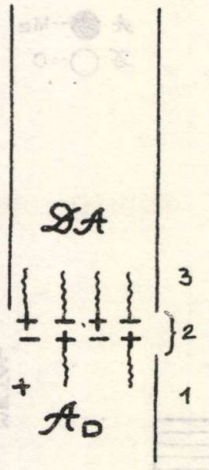


Fig. 10. Interfață mixt - selectivă cu selectivitatea macrocationică

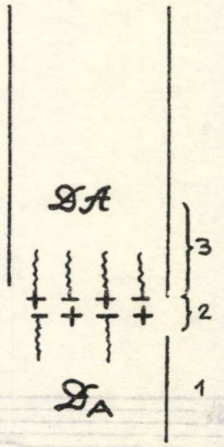


Fig. 11. Interfață mixt - selectivă cu selectivitatea macroanionică

Se pune, deci, justificat întrebarea, de ce presupusele echilibre de schimb macroionic sunt posibile doar în cazul membranelor realizate pe bază de R^+R^- și nu sunt posibile și în cazul celor realizate pe bază de R^+X^- sau R^-Y^+ ?

Răspunsul nu poate fi decât unul singur și anume că procesele care determină variația potențialului de electrod în funcție de activitatea ionului din soluția de analizat nu au la bază echilibre de schimb ionic, ci echilibre cu transfer de electron (sau ceva echivalent) între ionii din soluția de analizat și centrii superficiali activi potriviți ca semn (contraioni), cu caracter donor sau acceptor, ai membranei selective. Astfel, interfețele ion-selective cu răspunsurile electrodice prezentate în figurile 3, 4, 6, 7, pot fi reprezentate simplificat ca în figurile 8-11 [3, 4] iar multe săruri cu transfer de sarcină (ca cele de piriliu, de exemplu) sunt substanțe active ideale în realizarea de senzori electrochimici [3, 6].

Nimeni nu contestă faptul că funcționabilitatea membranelor solide este similară celor lichide [2], membrana de Ag_2S, de exemplu, având, în acestă viziune, $Ag^{\delta+}$ drept centru superficial activ pentru S^{2-}, iar $S^{\delta-}$ drept centru superficial activ pentru Ag^+ din soluția de analizat.

Mai mult, este interesant că o bară de argint (bineînțeles, protejată superficial cu un strat de oxid) este reversibilă și răspunde nernstian la ionul Ag^+ prin centrii superficiali activi $O^{\delta-}$ ai peliculei de oxid; potențialul în circuit deschis pentru sistemul metal (argint) oxid - electrolit este însă un parametru de bază luat în considerare în evaluarea susceptibilității la coroziune a metalului prin teste electrochimice (așa-numitul potențial de coroziune). Prin urmare, ca și în cazul membranelor ion-selective [3-6], potențialul de coroziune nu este altceva decât un potanțial mixt de electrod, determinat de echilibre cu transfer interfacial de electron [1, 3-6]. Rezultă de aici unitatea fenomenelor care guvernează interfața cu electrolitul și de aici posibilitatea unei abordări unitare a acestora.

Un model de strat dublu mixt de electrod

Pentru înțelegerea mecanismului fenomenelor de la interfața cu electrolitul este deci necesară, în acest caz, precizarea structurii "suprafeței de tensiune" în sens Gibbs, la nivelul dublului strat electric.

Modelele de strat dublu electric au o evoluție istorică binecunoscută, ultimele contribuții majore în acest domeniu fiind aduse de Bockris, Müller și Devenathan. Cât privește interfața metal/oxid - electrolit au existat și există rețineri privind modelarea teoretică a acesteia, din cauza complexității prea mari ce ar prezenta-o [7].

Rezultatele experimentale prezentate, corelate cu structurile simplificate ale interfețelor membrană lichidă - soluție de analizat (fig. 8-11), duc la o precizare structurală concretă a "suprafeței de tensiune" în sens Gibbs, ca un pas înainte spre o înțelegere la nivel microscopic a fenomenelor de interfață spre o apropiere a metodelor termodinamice și cinetice de abordare a acestora (fig. 12).

În această accepție, întreaga fenomenologie a interfeței metal electrolit se desfășoară de fapt la interfața oxid electrolit.

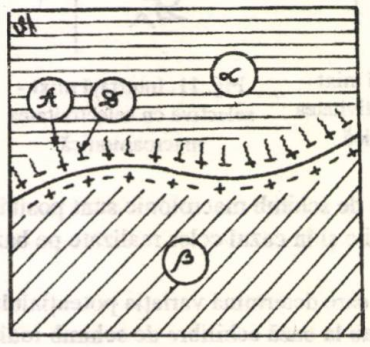


Fig. 12. Structura simplificată a stratului de tranziție

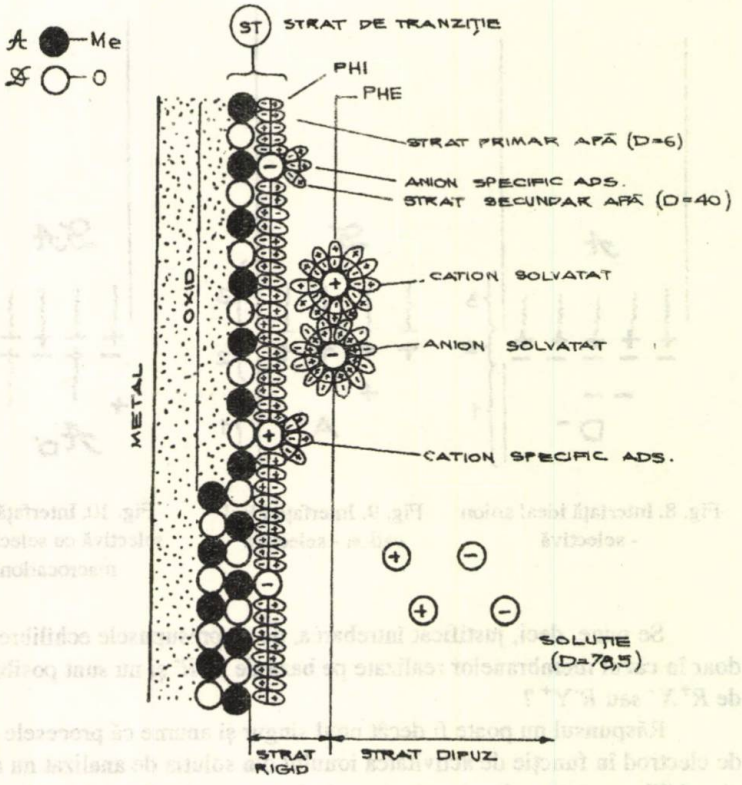


Fig. 13. Modelul stratului dublu mixt de electrod la interfața metal/oxid - electrolit

Modelul lui Bockris, adaptat acestei realități, duce la o imagine simplificată a regiunii de interfață ca cea prezentată în figura 13. Stratul de oxid, heterogen din punct de vedere chimic, la nivel microscopic, conține în PHI atât anioni cât și cationi specific adsorbiți, alături de moleculele de apă [7].

În acest caz, s-ar impune, deci, luarea în considerare a unui model de "strat dublu mixt de electrod". Aceasta ar duce la o înțelegere mai bună a fenomenelor ce se desfășoară la interfața solid sau lichid - electrolit, la o înțelegere mai clară a semnificației diagramelor de polarizare și a parametrilor electrochimici luați în considerare la aprecierea susceptibilității la coroziune a metalelor.

Interfața reală metal/oxid - electrolit, în condiții de echilibru (cu precizarea echilibrelor cu transfer de electron ce își au sediul la nivelul stratului dublu mixt de electrod, izoterma de adsorbție, expresia potențialului mixt de electrod, relația lui Nernst dedusă pe cale cinetică, răspunsurile nernstiene ale electrozilor anion-, cation-, sau mixt - selectivi) a fost prezentată în [1, 5].

Interfața metal/oxid - electrolit în condiții de neechilibru (alura și semnificația fizică a diagramelor de polarizare, fenomenele de pasivare electrochimică și pasivare spontană, rolul stresului superficial ca urmare a interacțiilor interanionice în condiții de polarizare anodică) a fost prezentată în [6, 9].

Evaluarea căderii de potențial la interfața cu electrolitul, în viziunea acestui model de strat dublu mixt de electrod, va face obiectul unei alte lucrări.

Pentru o mai bună înțelegere a faptelor merită scoase, succint, în evidență unele aspecte de ordin calitativ privind semnificația fizică a parametrilor electrochimici rezultați din diagramele de polarizare [3-6].

O imagine calitativă sugestivă a fenomenelor ce au loc în timpul polarizării anodice în H_2SO_4 la interfața metal/oxid - electrolit, consecință a modelului prezentat în [6, 9], este redată în diagrama de polarizare din figura 14.

Cum este de așteptat, în domeniul catodic are loc descărcarea ionilor de hidrogen soldată cu degajarea de hidrogen molecular, proces "catalizat" evident de centri superficial activi donori de tip $O^{\delta-}$, la nivelul suprafeței oxidului.

În domeniul activ, ca urmare a acțiunii sinergetice a anionului SO_4^{2-} și a cationului H^+ asupra legăturii MO, are loc solubilizarea prin distrugere tip "intramolecular" a oxidului conform mecanismului simplificat din figura 15 (proces pur chimic care nu justifică creșterea de curent corespunzătoare lui I_{cr}).

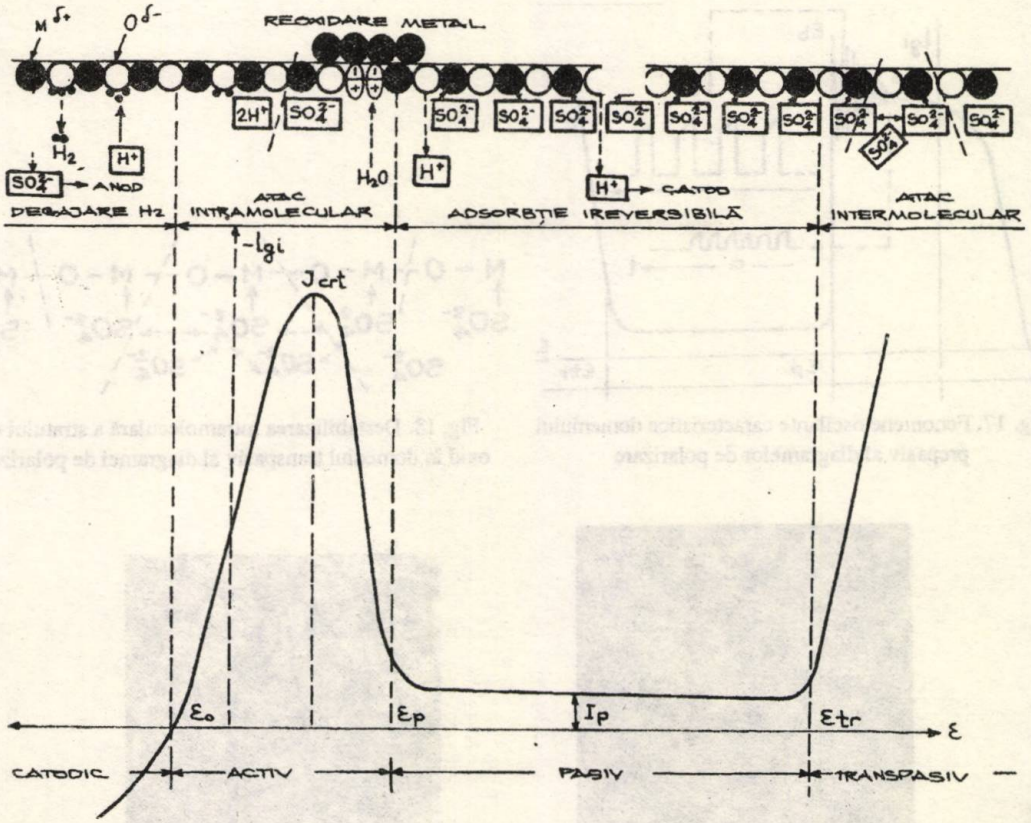


Fig. 14. Imagine intuitivă a fenomenelor care au loc la interfața oțel inoxidabil/electrolit (H_2SO_4) în timpul polarizării anodice

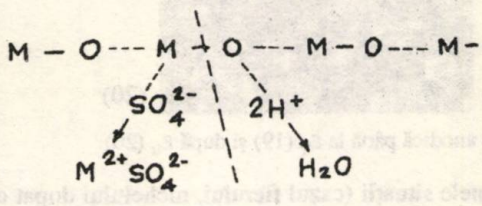


Fig. 15. Distrugerea tip "intramolecular" a stratului de oxid în domeniul activ al diagramei de polarizare

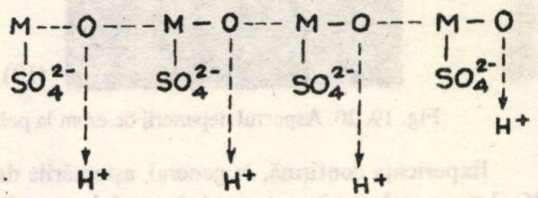


Fig. 16. Pasivarea prin adsorbție ireversibilă a anionilor SO_4^{2-} pe suprafața oxidului metalic

Semnificația fizică a lui I_{critic} este căutată într-un proces de oxidare (curent anodic) a metalului decopertat de stratul de oxid, pe seama moleculelor de apă de la nivelul dublului strat, proces favorizat de un potențial nu prea scăzut, ca cel corespunzător domeniului activ al diagramei de polarizare. Dizolvarea îmbină mecanismele lui Heusler și Bockris și are loc, probabil, prin intermediul unui "complex activat".

În domeniul prepasiv al diagramei de polarizare, datorită polarizării anodice apare și apoi crește tendința de sărăcire a stratului de tranziție în specia H^+, care preferă să se descarce la catod. Astfel, începând cu valoarea potențialului de pasivare ε_p, dizolvarea chimică a oxidului, numai prin acțiunea unilaterală a SO_4^{2-} adsorbit, nu mai poate avea loc, ca în cazul schemei din figura 15. Filmul de oxid devine insolubil ca urmare a placării suprafeței cu un strat de SO_4^{2-} adsorbit ireversibil. Nu mai există metal neprotejat, nu mai există procese electrochimice de reoxidare și refacere a unui film pasiv, iar curentul anodic scade repede până la valoarea curentului de pasivare (fig. 14, 16).

Cum desorbția speciei H^+ este caracterizată printr-o valoare de prag a potențialului, teoretic, pentru metalele pure, ar trebui semnalată o cădere bruscă a curentului în domeniul potențialului de pasivare. În cazul oțelurilor, acest lucru nu este posibil din cauza pragurilor de desorbție diferite determinate de elementele de aliere.

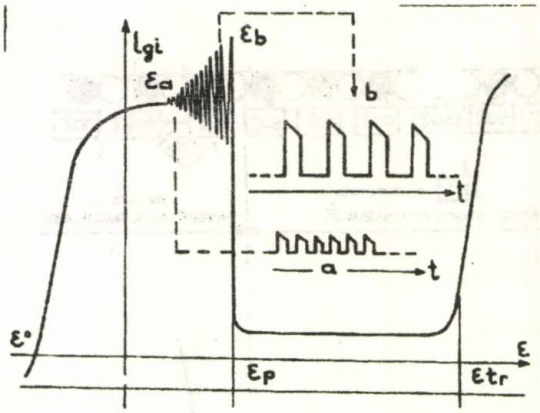


Fig. 17. Fenomene oscilante caracteristice domeniului prepasiv al diagramelor de polarizare

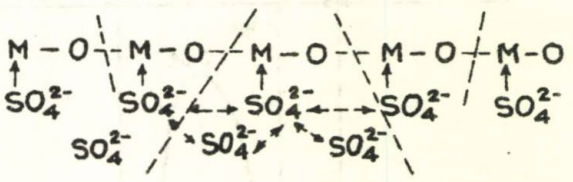
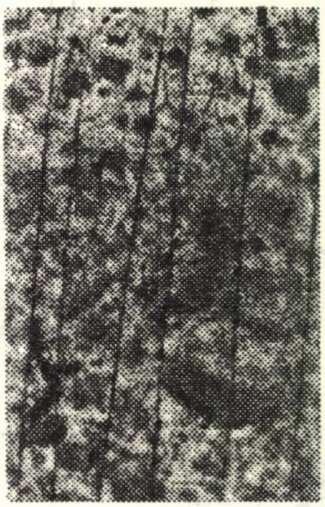


Fig. 18. Destabilizarea intramoleculară a stratului de oxid în domeniul transpasiv al diagramei de polarizare

(19)



(20)

Fig. 19, 20. Aspectul depunerii de crom la polarizare anodică până la ε_{tr} (19) și după ε_{tr} (20)

Experiența confirmă, în general, așteptările dar în unele situații (cazul fierului, nichelului dopat cu sulf, al unor oțeluri nitrurate etc.) domeniul prepasiv din diagrama 14 este sediul unor foarte interesante fenomene oscilatorii, în curent sau potențial, reprezentate semnificativ în figura 17 [5, 10].

În viziunea acestui model, acest așa-numit "ceas electrochimic" este cauzat de instaurarea unei stări rezonante create, pe de o parte de tendința potențiostatului de menținere a potențialului prescris și pe de altă parte de tendința electrodului de a-și modifica valoarea "potențialului mixt" [1, 3-6] ca urmare a tendinței de părăsire a "stratului de tranziție" de către cationi H^+. De altfel, fenomenele oscilante în domeniul prepasiv al diagramei de polarizare, rolul difuziei speciei H^+ și importanța unei bariere de difuzie (strat poros de oxid insolubil, sulfură etc) va face obiectul unei alte lucrări.

Creșterea potențialului la valori din ce în ce mai mari, după depășirea saltului transpasiv (fig. 14) poate duce la fenomene de descărcare și degajare a oxigenului, la oxidarea la valențe superioare a unor elemente (crom, molibden etc) La acestea se adaugă creșterea stresului superficial ca urmare a interacției laterale a anionilor adsorbiți [1] ce poate duce la o destabilizare tip "intermolecular" a filmului de oxid ca în schema simplificată din figura 18. Este domeniul dizolvărilor nonfaradayce??, ale "dezintegrărilor" de material observate [15].

Așa se justifică saltul de curent și apariția concomitentă de fisuri superficiale ale eșantionului, la polarizări anodice ce depășesc potențialul caracteristic saltului transpasiv.

Figurile 19 și 20 prezintă suprafața mărită de 50 de ori a unui eșantion din oțel carbon, acoperit electrochimic cu un strat pretensionat de crom, testat în acid sulfuric 1N, prin polarizare anodică, până la potențialul corespunzător saltului transpasiv și după depășirea acestui potențial.

Considerații generale asupra fenomenelor de electrod în viziunea unui model de strat dublu mixt de electrod

Modelul de "strat dublu mixt de electrod" prezentat calitativ în figura 13 pare să explice mai bine unele aspecte legate de fenomenologia interfețelor cu electrolitul.

Merită subliniat faptul că o astfel de interpretare este în concordanță cu modelul electronic al chemosorbției la interfața semiconductor-gaz, model ce-și păstrează și acum valabilitatea în interpretarea unor fenomene catalitice.

În ceea ce privește fenomenele specifice domeniului activ al diagramei de polarizare, acest model optează, în primă fază pentru varianta Heusler [13] de abordare, varianta Bockris subînțelegându-se în faza de dizolvare.

În modelul de strat dublu mixt de electrod originea potențialului de electrod este căutată la nivelul unor echilibre cu transfer interfacial de electron și aceasta nu exclude în nici un fel existența echilibrelor de schimb ionic cu tot ceea ce decurge din aceasta. Cele două fenomene se pot suprapune mai mult sau mai puțin.

În cazul senzorilor electrochimici, schimbul ionic între membrană și soluția de analizat nu poate să ducă decât la o instabilizare a potențialului de electrod.

În viziunea acestui model pot fi făcute considerații asupra unor domenii electrochimice de interes general ca:

Domeniul senzorilor electrochimici

- În baza caracterului donor - acceptor al centrilor superficial activi *A* și *D* se poate formula următorul sistem electrochimic general pentru senzorii electrochimici [5].

Soluția apoasă a ionilor de analizat	Stratul de tranziție interfazic format din pozițiile superficial activate donoare *D* sau/și acceptoare *A* (de concentrație fixă) și ionii din soluția de analizat	Suport chimic inert, conductibil din punct de vedere electric
Faza 1	Faza 2	Faza 3

- Domeniul nernstian de răspuns este în funcție de structura concretă a interfeței și este determinat de valoarea limită a concentrației ionului de analizat, caracteristică unei valori de saturație a suprafeței [1, 5].

- Timpul de răspuns al senzorilor electrochimici este determinat de etapa de transport al ionilor din interiorul electrolitului în zona PHE a electrodului, etapă determinată de viteză și nu de etapa așa-zisei "migrări a ionilor prin membrană" [1, 3-6].

- Selectivitatea senzorilor electrochimici este asociată cu afinitatea chimică a ionilor din electrolit pentru pozițiile contraionice superficial active din "stratul de tranziție" (*A* și *D*) și nu de afinitatea chimică a acestora pentru faza "membrană", în ansamblul ei [1, 3-6].

În funcție de structura interfeței la nivelul "stratului dublu mixt de electrod", se poate face o clasificare generală, rațională a senzorilor electrochimici în anion- (fig. 8), cation- (fig. 9) și mixt-selectivi (fig. 10, 11). Se explică astfel interferența ionilor de semn contrar ionului de analizat (exemplu eroarea de sodiu la electrozii de sticlă în domeniul OH^- - selectiv).

În viziunea acestui model, realizarea practică a senzorilor electrochimici *i*-selectivi nu necesită prezența ionului *i* în cele două faze aflate în contact (necesară realizării echilibrului de schimb ionic), ci prezența pozițiilor superficial active donoare *D* și/sau acceptoare *A* (de semn contrar ionului *i*) implicate în echilibre de schimb electronic [1, 3-6].

- În cazul titrărilor potențiometrice la senzorii electrochimici mixt - selectivi, punctul de echivalență corespunde saltului de potențial asociat trecerii electrodului de la răspunsul cationic la cel anionic sau invers, cu unele corecții legate de cunoașterea limitelor de sensibilitate pentru cation și anion. Senzorii electrochimici ideal cation - selectivi sau ideal anion - selectivi duc la curbe de titrare asimetrice, fără salt de potanțial la punctul de echivalență [5, 11].

- Extinderea limitei de detecție a senzorilor electrochimici mixt - selectivi, în domeniul caracteristic saltului de potențial de la răspunsul anionic la cel cationic sau invers (corespunzătoare unei nesaturări a suprafeței în ionul de analizat) a fost o eroare și s-a soldat, de obicei, prin tendința de supraapreciere a performanțelor electrozilor (10^{-14} ion g.1^{-1} H^+ pentru electrozii de sticlă sau mai mici de $\approx 10^{-20}$ ion g.1^{-1} S^{2-} pentru cei de Ag_2S).

- Electrodul de sticlă *p*H-selectiv este de fapt un electrod mixt-selectiv cu sensibilități aproximativ egale pentru H^+ și OH^-.

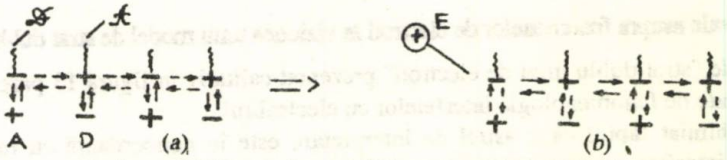


Fig. 21. Fenomene cu transfer de sarcină într-un fragment biostructurat izolat (*a*) și în prezența unui excitant E (*b*)

În domeniul membranelor

După Prigogine [12] fluxul de energie într-un mediu lichid, ce conține diferiți compuși chimici duce la o creștere spontană a structurării interne. În asemenea sisteme, prin concentrarea anizotropă a produșilor, se formează un sistem constituit din elemente interconectate ce definesc o stare disipativă. Acest concept oferă o bază adecvată pentru analiza termodinamică a dezvoltării spontane a entităților vii din formațiuni hetero- sau astructurale ale mediului abiotic.

Punând problema invers (cazul unui sistem deja structurat), prin analogie cu modelul de funcționare a senzorilor electrochimici lichizi (fig. 8-11) se sugerează simplist modelul din figura 21 *a* pentru starea de repaus al membranei celulei nervoase și modelul din 21 *b* pentru starea excitată a acesteia, sub acțiunea excitantului E.

Jocul de legături *DA* și *AD*, în timpul excitației, peste anumite valori de prag, face posibilă eliberarea speciilor A^+ și D^-, care pot difuza liber, chiar prin membrană: "pompa de sodiu" nu ar fi în acest caz decât efectul și nu cauza transmiterii semnalului în lungul axonului.

După cum s-a mai menționat, fenomenul nu are nici o legătură cu transportul transmembranar al ionilor și macroionilor, esențial în hrănirea celulelor, pe care nu-l exclude sub nici o formă și care nu face obiectul acestor considerații [5].

În domeniul metodelor electrochimice de investigare a coroziunii metalelor se dă o explicație rațională alurii diagramelor de polarizare cu atribuirea unor semnificații concrete pentru maximele de activare și reactivare, pentru domeniile pasiv și transpasiv.

a) Domeniul activ al diagramei de polarizare semnifică pe de o parte reacții de dizolvare pur chimică a stratului de oxid, iar pe de altă parte reacții electrochimice de refacere a stratului de oxid răspunzătoare de apariția curentului anodic al cărui maxim este I_{critic} [5, 6, 9].

Deci, distrugerea filmului de oxid are loc prin ruperea tip intramolecular a legăturii metal - oxigen, maximul de reactivare având aceeași semnificație cu cel de activare.

b) Domeniul de prepasivare este dominat uneori de apariția unor fenomene oscilante în curent sau potențial în care H^+, la nivelul stratului de tranziție, are un rol esențial.

c) Domeniul pasiv al diagramei de polarizare este determinat de adsorbția ireversibilă a speciei X^-, după desorbția totală a lui Y^+, răspunzătoare și de histerezisul catodic obținut la baleiaj invers.

d) Domeniul transpasiv al curbei de polarizare corespunde descărcării oxigenului, oxidării unor elemente (Cr, Mo) sau deformării elastice până la gradul de potențial corespunzător distrugerii mecanice tip intermolecular a stratului de oxid.

Experimental se poate demonstra că numai în transpasiv, o depunere puternic tensionată de crom pe oțel carbon, poate fisura (fig. 20).

Concluzii

Prin precizarea structurii "suprafeței de tensiune" în sens Gibbs și luarea în considerare a unui model de strat dublu mixt de electrod pot fi explicate, mult mai simplu, unele aspecte legate de fenomenologia interfețelor și poate fi făcut un pas spre înțelegerea la nivel microscopic a acestora

Bibliografie

1. LUCA, C., SEMENESCU, G. și ANDREI, A., Rev. Chim., **29**, nr. 1, 1984, p. 67
2. RECHNITZ, G.A., Mechanistic aspect of ion - selective membrane electrodes. A subjective view. (International Symposion on Selective Ion - Sensitive Electrodes, Cartiff - 1974), p. 457
3. LUCA, C., SEMENESCU, G. și NEDEA, C., Rev. Chim., (București), **25**, nr. 12, 1974, p. 1015
4. LUCA, C., SEMENESCU, G., Rev. Chim., (București), **26**, nr. 11, 1975, p. 946
5. SEMENESCU, G., - Teza doctorat, Instit. Politehnic București, 1986
6. LUCA, C., ANDREI, A. și SEMENESCU, G., Rev. Chim., **34**, nr. 1, 1989, p. 197
7. ONICIU, L., Chimie fizică, Electrochimie, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974, p. 199
8. WOLKENSTEIN, Fizico-chimica suprafeței semiconductorilor, Moscova, Ed. Mir, 1977, p. 10
9. SEMENESCU, G. și GAVRILĂ, M., Rev. Chim., (București), **44**, nr. 3, 1993, p. 240
10. STERNBERG, S., COTÂRȚĂ, I.V. și CONSTANTINESCU, D., Rev. Chim., **34**, nr. 2, 1989, p. 623
11. SEMENESCU, G., Rev. Chim. (București), **32**, nr. 2, 1981, p. 170
12. *** Physics today, **25**, 1972, p. 23
13. HEUSLER, K.E., Zeit fur Electrochemie, **62**, nr. 5, 1958
14. SEMENESCU, G., BOIANGIU, A. și DACINOI, F., Buletin Științific - Simpozionul "A XXX -a aniversare a Universității Pitești" 1992

Intrat în redacție: 5.III.1993

ÎN ATENŢIA DUMNEAVOASTRĂ

S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, Bucureşti
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Oferă din "*farmacia Domnului*" prin produsele sale:

Anghinară frunze

Anghirol comprimate

Anghirol extract fluid

Anghirol extract sicc

tratamente eficace în afecţiuni hepatobiliare, gastroduodenale, renale, alergice, dermatologice, circulatorii în spasmofilie, arterosclerozã şi diabet zaharat.

Plante, principii active şi medicamente naturale noi

Anghinara - corelaţii principii active acţiune farmacologică

Virtuţile terapeutice ale frunzelor de anghinară (Cynara Scolymus L.) se datorează numeroaselor principii active existente, menţionate anterior în paginile revistei [1-3].

În încercările de corelare a activităţilor farmacologice cu principiile active existente, mereu în atenţia cercetătorilor a fost cinarina alături de alţi derivaţi hidroxilaţi de acid acrilic şi fenilacrilic, polifenolii, flavonele şi numeroşi acizi organici (citric, malic, tartric) etc.

Lucrări de ansamblu [4,5] menţionează pentru frunzele de anghinară şi extractele lor următoarele activităţi: coleretică, de stimulare a funcţiei antitoxice a ficatului, acţiune diuretică, acţiune asupra metabolismului ureei şi colesterolului, ca şi acţiune antivirală [4,5].

Cunoscută de mult timp, acţiunea coleretică a cinarinei, a extractelor de anghinară este în actualitate [6]. În experienţe efectuate pe şobolan cu fistulă biliară cinarina a arătat o remarcabilă acţiune coleretică, mai îndelungată decât la dehidrocolatul de sodiu. Ca şi acesta, cinarina măreşte secreţia biliară favorizând simultan secreţia biliară a colesterolului [7]. O acţiune coleretică mai discretă a fost dovedită pentru derivaţii hidroxilaţi de acid acrilic, constatându-se în acest caz un efect prelungit în timp [8]. A fost de asemenea semnalată o acţiune de stimulare a funcţiei antitoxice a ficatului, prin administrare de extracte de anghinară, la animale intoxicate experimental cu bromsulfonftaleină sau tetraclorură de carbon, constatându-se eliminarea rapidă a primei substanţe şi modificări favorabile ale transaminazelor plasmatice, indici ai scăderii activităţii necrozante a tetraclorurii de carbon [9].

Experienţele efectuate au dovedit pentru acidul hidroximetilacrilic o acţiune antagonistă faţă de pentabarbital observându-se scăderea timpului de narcoză, şi faţă de alcoolul etilic, semnalându-se creşteri ale valorilor DL.50. [7].

S-a dovedit de asemenea , că cinarina prezintă acţiune hipocolesterolemiantă şi hipolipidemică

asupra animalelor supuse unui regim hiperlipidemic [8]. Se presupune că această acţiune este determinată de structura cinarinei care interferă printr-un mecanism de inhibiţie cu hormonii care induc lipoliza.

Cinarina măreşte semnificativ diureza ca şi capacitatea de concentrare a rinichiului. S-a sugerat [10] că alţi compuşi: flavone, polifenoli; acizi: malic citric, succinic, cafeic, clorogenic, prezenţi în anghinară măresc acţiunea diuretică a cinarinei. Spre deosebire de diureticele mercuriale sau sulfamidice, extractele de anghinră, prin compoziţia lor complexă, determină o diureză fiziologică fără mari perturbări de concentraţie ionică.

Acelaşi complex fitoterapeutic de acizi polifenolici pare a fi resposabil şi de micşorarea concentraţiei de uree în sânge.

Experimentele efectuate pe bolnavi azotemici au dovedit că administrarea extractelor de anghinară intramuscular sau intravenos determină iniţial o uşoară creştere a conţinutului de uree în sânge după care valorile scad semnificativ la valori constante, mult reduse faţă de valoarea iniţială. Aceste transformări sunt asociate cu creşterea diurezei. Se apreciază că observaţiile menţionate sunt rezultatul unei stimulări a funcţiei urogene a ficatului ca şi a provocării unei rapide eliminări a ureei produse, asociată cu stimularea epiteliului renal [4].

Ca şi acidul cafeic şi acidul clorogenic, cinarina posedă "in vitro" un remarcabil efect autobacterian, faţă de germeni grampozitivi şi gramnegativi. Pentru cinarină a fost dovedit "in vitro" un efect specific faţă de Shigella dissenteriae şi Salmonella paratiphi A, iar "in vivo" faţă de virusul grupei PRB [10].

Studii efectuate pe acidul hidroximetilacrilic au dovedit acţiunea sa inhibitorie asupra succinil dehidrogenazei, importantă enzimă în Ciclul Krebs [8], cu implicaţii directe asupra reducerii consumului de oxigen din ţesături.

Corelat cu aceasta pentru acidul hidroximetilacrilic s-a observat o acţiune antibacteriană asupra streptococilor şi asupra dezvoltării levurilor.

În ultimii ani de o deosebită atenţie s-a bucurat studiul matricei de oligoelemente prezente în frunzele de anghinară şi anume : Se, Cr, Mo, Ca, Mg, K, Fe, Cu, Mn, Zn [11].

S-a constatat că numeroase maladii sunt rezultatul unui surplus sau deficit de oligoelemente prin influenţarea funcţiilor, endocrine, hepatice, renale, a sistemului nervos, cardiovascular şi imunitar. Determinat în frunzele de anghinară, chiar pentru mai multe varietăţi produse în diferite tării [12-14] conţinutul în Se şi Cr se corelează cu acţiunea favorabilă a extractelor de anghinară în boli reumatice, arterioscleroză, împiedicarea îmbătrânirilor precoce, hipertensiune arterială şi diabet zaharat.

Bogate în principii active diferite, care acţionează specific, potenţându-se reciproc extractele de anghinară sunt un medicament lipsit de toxicitate, recomandat în multiple maladii.

Bibliografie

1. MANEA,L.,Rev.Chim.(Bucureşti), **46**, nr.2, 1995
2. MANEA,L.,Rev.Chim.(Bucureşti), **46**, nr.3,1995
3. MANEA,L.,Rev.Chim.(Bucureşti), **46**, nr.4,1995
4. BENIGNI,R.,"Pianti Medicinali,farmacologia e terapia", vol I, Inverno dela Befa, Milano, 1964
5. CIULEI,I."Plante medicinale,fitochimie şi fitoterapie", vol I, Ed. Medicală,Bucureşti, 1993
6. LIELTI,A., Fitoterapia,**48**, nr.4, 1977, p.153
7. PRESIOZI,P., Boll. Soc.Ital.Biol.Sper., **33**, 1957,p.679
8. BOGAERT,J.P.,Boll.Soc.Pharm.,Nancy, **94**, 1972, p.11
9. OUDOT,P.,Semaine des Hôspitaux, **48**, 1947, p.44
10. POLIKOFF,R., J.Amer.Soc.Microbiol.1965, p.561
11. GRUBER,W., "Spuren elemente und Mineral-Stoffe",Ed.Samson, St.Margarethen, 1990
12. SIMMONOV,M.,J.Food. Compos.Anal, **4**,1988, p.295
13. ZAFIROPOLOUS,T., J.Food.Sci.,**52**,nr.3,1987, p.817
14. HERERO,L., Anal.Bromat, **39**, 1987, p.133

LILIANA MANEA

DANA ITUL
GHEORGHE MARCU

Complecşi de Co (II) cu liganzi heteropoliwolframici lacunari şi atomi adenzi amestecaţi

Determinarea constantelor de stabilitate şi nestabilitate

C.Z.: 546. 732

The stability constants (β), of the 10^{-5} order of magnitude and the non-stability ones (K) of the [Co ($X^{n+}Mo_2W_9O_{39}$) H_2O] $^{(10-n)-}$ and [Co (X_2^{n+} $MoW_{16}O_{61}$) H_2O] $^{(10-n)-}$ type, where $X^{n+} = P^{5+}$, Si^{4+}, were determined by the electrophoresis method. The species containing Dawson lacunary structure ligands, are more stable than those containing Keggin lacunary structure, while those having primary silicon heteroatom prove to be more stable than those with phosphorus.

În continuarea cercetărilor, care au vizat formarea [1] şi domeniul *p*H optim de stabilitate [2] a complecşilor de Co (II) cu liganzi heteropoliwolframici lacunari şi atomi adenzi amestecaţi de tipul: [Co ($X^{n+}Mo_2W_9O_{39}$) H_2O] $^{(10-n)-}$ şi [Co (X_2^{n+} $MoW_{16}O_{61}$) H_2O] $^{(18-n)-}$ unde $X^{n+} = P^{5+}$, Si^{4+}, s-a urmărit determinarea constantelor de stabilitate şi nestabilitate ale acestora. Ca metodă de lucru s-a utilizat electroforeza pe hârtie, care s-a dovedit deosebit de eficientă pentru studiul combinaţiilor complexe, în particular ale celor heteropoliwolframice [3-5].

În cazul reacţiilor de formare a speciilor heteropoliwolframice studiate, exprimate prin ecuaţia generală:

$$Z + L \Leftrightarrow ZL$$

unde: $Z = Co^{+2}$, iar $L = PMo_2W_9O_{39}^{7-}$; $SiMo_2W_9O_{39}^{8-}$; $P_2MoW_{16}O_{61}^{10-}$ şi $Si_2MoW_{16}O_{61}^{12-}$. Constanta de echilibru este dată de raportul:

$$K' = \frac{[ZL]}{[Z] \cdot [L]}$$

Pentru determinarea constantei de echilibru (K') a reacţiilor de formare cu ajutorul metodei de electroforeză pe hârtie, se utilizează relaţia lui Consden, Gordon şi Martin [7]:

$$\lg \frac{\mu - \mu_Z}{\mu_{ZL} - \mu} = \lg K' + \lg C$$

unde C este concentraţia ligandului în moli/l.

Determinând mobilităţile electroforetice μ_Z şi μ_{ZL} pentru diferite valori ale concentraţiei liganzilor nesaturaţi luaţi în studiu şi reprezentând grafic dependenţa $\lg \frac{\mu - \mu_Z}{\mu_{ZL} - \mu}$ în funcţie de lg C, se obţin drepte, cu ajutorul cărora prin interpolare la abscisă, se stabilesc valorile lg C corespunzătoare cazurilor în care raportul $\lg \frac{\mu - \mu_Z}{\mu_{ZL} - \mu} = 0$. Înlocuind aceste valori în relaţia lui Consden [7] se pot calcula constantele de

Ing. DANA ITUL şi prof. dr. GHEORGHE MARCU, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie Industrială

echilibru (K') şi cu ajutorul lor, constantele de stabilitate (β) şi nestabilitate (K), pe baza relaţiilor:

$$\lg\beta = \lg K' + \lg C$$

$$K = \frac{1}{\beta}$$

Partea experimentală

Experimentul s-a lucrat cu o instalaţie de electroforeză pe hârtie de tipul celei descrise de Consden [7], cu benzi de hârtie cromatografică de dimensiuni 2x38 cm, dispuse orizontal între două plăci de sticlă, cea inferioară fiind răcită cu un curent de apă. Electromigrările s-au realizat pe hârtie cromatografică Whamnan nr. 1 îmbibate cu o soluţie de sare de potasiu a ligandului cercetat ($C \sim 10^{-2}$m), în domeniul de *p*H 1,0-6,5, menţinând forţa ionică cu o soluţie de $KClO_4$ 10^{-1}n. Benzii cromatografice i s-a aplicat o diferenţă de potenţial de 450 V şi o intensitate de curent de 25 mA, timp de 30 min. Soluţia, ce conţinea ionul de Co (II), s-a aplicat la centrul benzii cromatografice cu ajutorul unei micropipete. Migrarea speciilor ionice (d) în cm, s-a determinat pe baza culorii proprii, precum şi prin developare cu $K_4Fe(CN)_6$. Valorile lor s-au corectat faţă de poziţia glucozei considerate ca punct de start, depusă simultan pe hârtia cromatografică.

Cu ajutorul acestor măsurători, corectate cu valorile R_f-urilor determinate experimental [2], s-au calculat mobilităţile electroforetice, (μ), ale speciilor migrate electroforetic. Experienţele s-au repetat pentru fiecare ligand heteropoliwolframic în parte, cu soluţii de concentraţii diferite: $C = 10^{-2}$; 5.10^{-2}; 10^{-1} şi 5.10^{-1} m, la *p*H 4,0. Rezultatele obţinute (tabelul 1) s-au reprezentat grafic, şi anume $\lg\frac{\mu-\mu_{Co}}{\mu_{CoL}-\mu}$ în funcţie de lg C, obţinându-se drepte paralele (fig. 1 şi 2), corespunzătoare complecşilor studiaţi.

Tabelul 1

VALORILE MOBILITĂŢILOR ELECTROFORETICE ÎN FUNCŢIE DE CONCENTRAŢIA SĂRURILOR DE POTASIU ALE LIGANZILOR HETEROPOLIWOLFRAMICI

Ligandul heteropoliwolframic	Concentraţia, C, mol/l	$\mu \cdot 10^{-4}$	$\frac{\mu-\mu_{Co}}{\mu_{CoL}-\mu}$	$\mu_{CoL} \cdot 10^{-4}$	$\mu_{Co^{2+}} \cdot 10^{-4}$
$K_7PMo_2W_9O_{39} \cdot 13H_2O$	$1 \cdot 10^{-2}$	+ 2,05	73	+ 2,10	- 1,60
	$5 \cdot 10^{-2}$	+ 2,03	42,25		
	$1 \cdot 10^{-1}$	+ 1,56	5,85		
	$5 \cdot 10^{-1}$	+ 1,20			
$K_8SiMo_2W_9O_{39} \cdot 14H_2O$	$1 \cdot 10^{-2}$	+ 2,70	61,42	+ 2,77	- 1,60
	$5 \cdot 10^{-2}$	+ 2,55	18,86		
	$1 \cdot 10^{-1}$	+ 1,97	5,95		
	$5 \cdot 10^{-1}$	+ 1,49	3,51		
$K_{10}P_2MoW_{16}O_{61} \cdot 19H_2O$	$1 \cdot 10^{-2}$	+ 2,20	47,12	+ 2,25	- 1,60
	$5 \cdot 10^{-2}$	+ 2,17	7,95		
	$1 \cdot 10^{-1}$	+ 1,82			
	$5 \cdot 10^{-1}$	+ 1,27			
$K_{12}Si_2MoW_{16}O_{61} \cdot 19H_2O$	$1 \cdot 10^{-2}$	+ 2,83	73,8	+ 2,89	- 1,60
	$5 \cdot 10^{-2}$	+ 2,76	25,84		
	$1 \cdot 10^{-1}$	+ 2,35	7,3		
	$5 \cdot 10^{-1}$	+ 2,10	4,68		

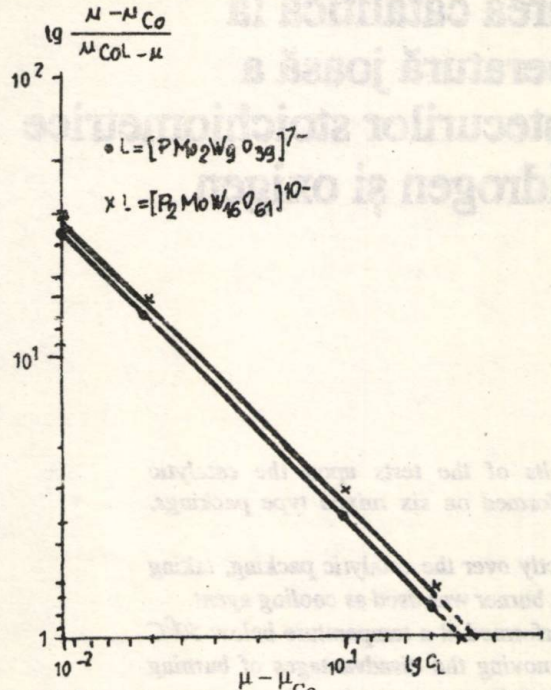


Fig. 1. Dependența $\lg\frac{\mu-\mu_{Co}}{\mu_{CoL}-\mu}$ în funcție de lg C, la sistemele $Co^{+2}/PMo_2W_9O_{39}^{7-}$ și $Co^{+2}/P_2MoW_{16}O_{61}^{10-}$

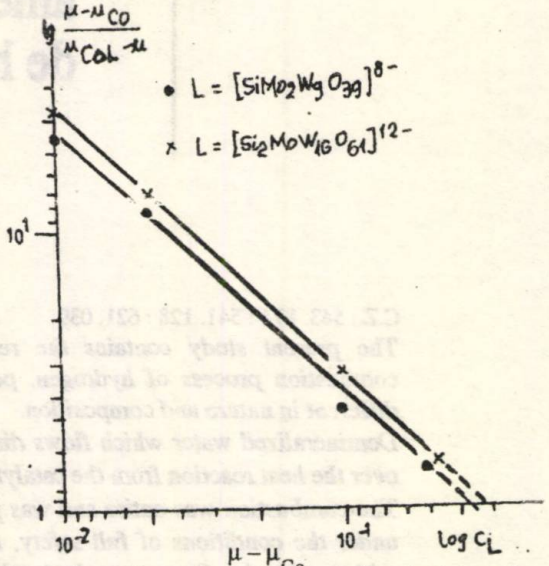


Fig. 2. Dependența $\lg\frac{\mu-\mu_{Co}}{\mu_{CoL}-\mu}$ în funcție de lg C, la sistemele $Co^{+2}/SiMo_2W_9O_{39}^{8-}$ și $Co^{+2}/Si_2MoW_{16}O_{61}^{12-}$

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR DE NESTABILITATE ȘI DE STABILITATE ALE SPECIILOR HETEROPOLIWOLFRAMICE COMPLEXE DE Co(II) STUDIATE

Complexul	Constanta de	
	nestabilitate, K	stabilitate, β
$K_5[Co(PMo_2W_9O_{39})H_2O]$	$5 \cdot 10^{-5}$	$0{,}18 \cdot 10^{-5}$
$K_8[Co(P_2MoW_{16}O_{61})H_2O]$	$2{,}69 \cdot 10^{-5}$	$0{,}37 \cdot 10^{-5}$
$K_6[Co(SiMo_2W_9O_{39})H_2O]$	$2{,}95 \cdot 10^{-5}$	$0{,}33 \cdot 10^{-5}$
$K_{10}[Co(Si_2MoW_{16}O_{61})H_2O]$	$1{,}95 \cdot 10^{-5}$	$0{,}51 \cdot 10^{-5}$

Prin interpolare la abscisă s-au stabilit grafic valorile lg C, pentru cazurile în care logaritmul raportului mobilităților electroforetice este zero. Aplicând relația lui Consden [7] s-au calculat valorile constantelor de stabilitate (β) și nestabilitate (K) ale complecșilor heteropoliwolframici de Co (II), care sunt trecute în tabelul 2.

Concluzii

Din analiza constantelor de stabilitate (β) și nestabilitate (K) se constată că speciile heteropoliwolframice complexe de Co (II) cu structură Dawson modificată sunt mai stabile decât cele cu structură Keggin modificată. În cadrul aceleiași serii structurale, speciile, având ca heteroatom primar siliciul, sunt mai stabile decât cele cu fosfor. Aceste rezultate sunt în deplină concordanță cu domeniul *p*H optim al lor și cu valorile obținute în cazul altor specii heteropoliwolframice similare descrise în literatură [5, 9].

Bibliografie

1. ITUL, D., Teză de doctorat 1994, Facultatea de Chimie și Chimie Industrială, Cluj-Napoca
2. ITUL D. și MARCU, G., Rev. Chim. (București), **46**, nr. 2, 1995, p. 143
3. MARCU și G., SAMOCHOCKA, K., Stud. Univ., Chem., **10**, nr. 2, 1965, p. 71; 11, nr. 1, 1966, p. 15
4. MARCU și G., RUSU, M., Rev. Roum. Chim., **22**, nr. 1, 1977, p. 19
5. BOTAR, A., ITUL, D. și MARCU, G., Stud. Univ. Chem., **33**, nr. 1, 1988, p. 48
6. MARCU, G., V. MIRONOV și BOTAR, A., Rev. Chim. (București), **41**, nr. 5-6, 1990, p. 434
7. CONSDEN, R., GORDON, A.H. și MARTIN, A.R., Biochem. J., 40, 1946, p. 33
8. KUNKEL, G.H. și TISELIUS, A., J. Gen. Phisiol., **35**, 1959, p. 39
9. PĂTRUȚ, A. și BOTAR, A., Stud. Univ. Chem., **35**, nr. 1, 1990, p. 59

Intrat în redacție: 21.II.1994

GHEORGHE IONIŢĂ

Arderea catalitică la temperatură joasă a amestecurilor stoichiometrice de hidrogen şi oxigen

C.Z.: 543. 874 : 541. 128 : 621. 039

The present study contains the results of the tests upon the catalytic combustion process of hydrogen, performed on six mixed type packings, different in nature and composition.

Demineralized water which flows directly over the catalytic packing, taking over the heat reaction from the catalytic burner was used as cooling agent.

The combustion was entire and was performed at a temperature below 50^{0}C under the conditions of full safety, removing the disadvantages of burning with combustion flame or on hydrophil catalysts.

Arderea hidrogenului prezintă o deosebită importanţă atât în industria chimică în procesele de purificare a gazelor oxigen, dar, mai ales, în energetica nucleară în procesele [1] de:

- recuperare a deuteriului în sistemul de gaz al reactoarelor CANDU;
- eliminare a hidrogenului din containerele de stocare a combustibilului nuclear epuizat;
- purificarea hidrogenului şi oxigenului din celulele de electroliză;
- îndepărtare a oxigenului din curentul apei de răcire în scopul reducerii coroziunii din schimbătoarele de căldură.

În plus majoritatea tehnologiilor de separare şi îmbogăţire a tritiului (electroliză cuplată cu schimb catalitic; electroliză cuplată cu schimb catalitic şi distilare criogenică etc.) bazate pe schimbul catalitic, cuprind obligatoriu şi o etapă de conversie catalitică a izotopilor hidrogenului la apă [2, 3].

Schema de principiu pentru un proces de separare şi îmbogăţire a izotopilor hidrogenului prin electroliză combinată cu schimbul catalitic cuplate cu distilarea criogenică (CECE-CD) este prezentată în figura 1.

Pe plan mondial arderea hidrogenului se realizează prin:

- flacără de combustie [4] procedeu considerat inadecvat din cauza nivelului înalt de impurităţi introdus, a arderii incomplete şi a complexităţii arzătoarelor cu flacără:
- prin ardere catalitică pe:

a) catalizatori hidrofobi [3] la temperaturi peste 400 ^{0}C, arderea realizându-se în afara limitelor de inflamabilitate şi necesitând volume mari de gaz inert (Ar, N_2).

b) catalizatori hidrofobi [5] la temperaturi sub 100 ^{0}C utilizând apa ca agent de răcire, curgând direct peste catalizator.

Acest ultim procedeu oferă avantajul arderii amestecurilor stoichiometrice de hidrogen şi oxigen, al diminuării riscului apariţiei punctelor fierbinţi în masa catalizatorului generatoare de explozii şi al riscului degradării termice a catalizatorului.

Cercetările din ţara noastră au vizat, în special, problema purificării gazelor prin ardere catalitică pe catalizatori hidrofili, aplicaţiile din energetica nucleară (posibile) prin utilizarea catalizatorilor hidrofobi nefiind însă abordate.

Ing. GHEORGHE IONIŢĂ, Institutul de Criogenie şi Separări Izotopice. Rm. Vîlcea

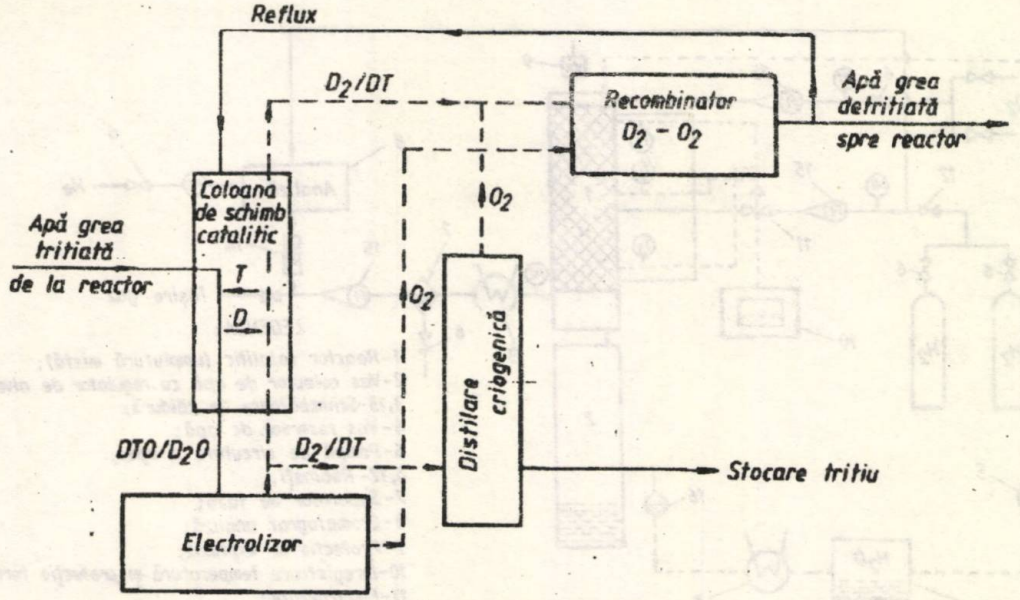


Fig. 1. Locul recombinatorului catalitic într-o instalație de detritiere a apei grele prin procedeul CECE-CD

Tabelul 1

CARACTERISTICILE ARDERII PROTIULUI ȘI DEUTERIULUI CU AER SAU OXIGEN

Nr. ctr.	Tipul arderii, caracteristică		H_2/Aer	D_2/Aer	H_2/O_2	D_2/O_2
1.	Limită de inflamabilitate, %	inferioară	4	6,7	4	5
		superioară	74,5	79,6	94	95
2.	Limită de detonație, % vol	inferioară	18,3	15,8	15	16,3
		superioară	59	59,7	90	92,3
3.	Temperatura minimă de autoaprindere, ^0C		570	-	560	-
4.	Viteza de deflagrație, m/s		2,65	-	14,36	-
5.	Viteza de detonație, m/s		2050	-	2821	-
6.	Temperatura minimă de autoaprindere, ^0C		570	-	560	-
7.	Presiunea maximă de explozie (p_i = 1 bar, t=20^{0}C), bar		7,4	-	8,2	-

Problema arderii complete a hidrogenului, deosebit de actuală în ultimii ani, ca urmare a dezvoltării programului național de energie nucleară, ridică probleme deosebite de siguranță datorită situării amestecului stoichiometric de hidrogen în interiorul limitelor de explozie și detonație.

Limitele de inflamabilitate ale protiului și deuteriului în amestec cu aerul și oxigenul și principalele caracteristici ale arderii lor sunt prezentate în tabelul 1.

Pentru tritiu, izotopul radioactiv al hidrogenului, literatura de specialitate este săracă în date, raportându-se totuși că valoarea constantei de viteză a oxidării hidrogenului tritiat pe suprafețe metalice încălzite este de aproape zece ori mai mare decât constanta de viteză a oxidării hidrogenului pe oxizi metalici [6].

Pornind de la procesul de formare a apei din elemente:

$$H_{2\,(g)} + 1/2\ O_{2\,(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta G = -57\ \text{Kcal/mol},$$

valoarea negativă a energiei Gibbs de formare a apei sugerează marea posibilitate termodinamică de desfășurare a procesului.

Pentru realizarea practică a procesului în condiții de viteză acceptabile, dar și neexplozive, se impune cunoașterea mecanismului intim de desfășurare a reacției. Atât pentru combustia cu flacără a H_2, cât și pentru arderea sa catalitică pe catalizatori metalici, se admite că mecanismul de reacție este de tip radicalic, fiind posibilă și o variantă de mecanism Eley-Rideal [7], reacția fiind de ordinul întâi în raport cu oxigenul.

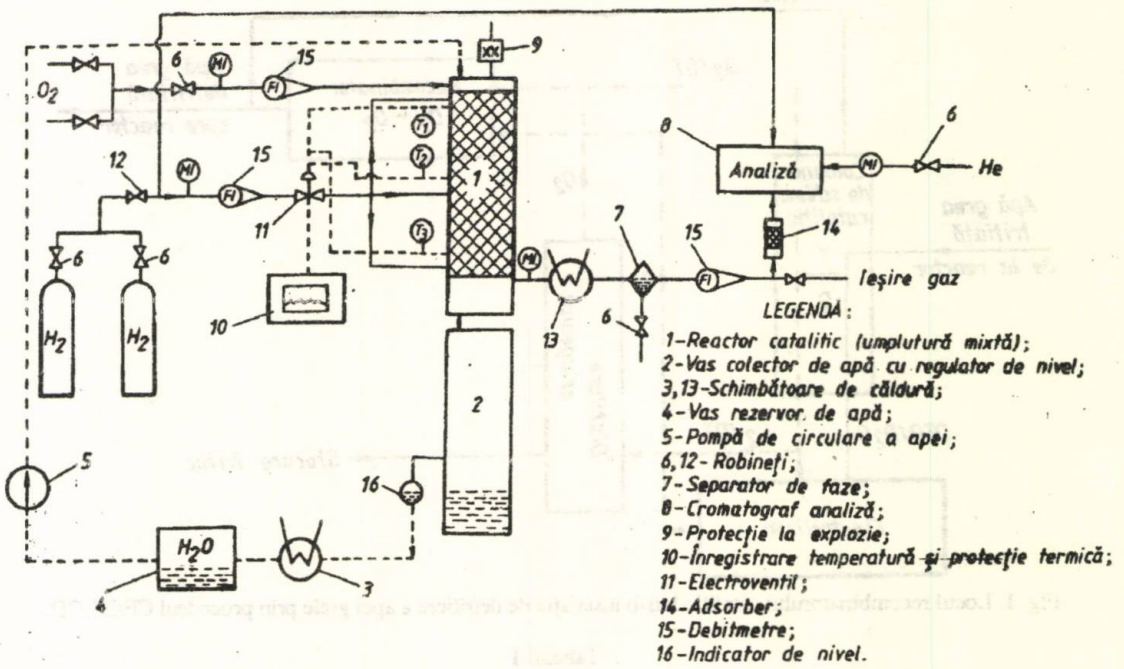


Fig. 2. Schema instalaţiei de ardere catalitică a H_2

Partea experimentală

Descrierea instalaţiei experimentale

Pentru experimentarea arderii catalitice a amestecurilor stoichiometrice de hidrogen - oxigen s-a proiectat şi realizat un recombinator catalitic şi o instalaţie experimentală, care să permită testarea procesului în condiţii de siguranţă. Instalaţia, a cărei schemă este prezentată în figura 2, cuprinde următoarele componente: *a*) recombinatorul catalitic; *b*) circuitul apei de răcire şi proces; *c*) circuitul reactanţilor: hidrogen şi oxigen; *d*) sistemul de măsură şi control al parametrilor de lucru.

Recombinatorul catalitic (*1*), componenta principală a instalaţiei, este confecţionat din oţel inoxidabil în formă cilindrică cu diametrul de 80 mm şi o înălţime de 400 mm având în interior un suport de plasă de inox pentru umplutură catalitică. Alimentarea cu hidrogen se face lateral pe generatoarea recombinatorului printr-o conductă ce se ramifică echidistant în trei ramuri prevăzute fiecare în interiorul recombinatorului cu un distribuitor de gaz.

Acest mod de alimentare faţă de alimentarea de jos în sus asigură contactul reactanţilor simultan în toată masa catalizatorului şi o distribuţie uniformă a acestora conferită de mărimea şi poziţia perforaţiilor (orificiilor) distribuitorului.

La partea superioară recombinatorul este prevăzut cu un ştuţ pentru alimentarea cu oxigen şi apă de răcire şi cu o supapă de protecţie (*9*) în caz de explozie, a cărei intrare în funcţiune are loc la o presiune minimă de 0,35 at.

La partea inferioară sub umplutura catalitică a recombinatorului se află ştuţul de evacuare a produşilor de ardere (vapori de apă, excesul de oxigen). Aceştia sunt analizaţi cromatografic (*8*) după condensarea vaporilor (*13*), separarea apei (*7*) şi reţinerea urmelor de vapori în trapa cu sită moleculară (*14*) la temperatura azotului lichid.

Hidrogenul şi oxigenul în uşor exces (2%) se recombină instantaneu în reactor cu formarea vaporilor de apă, căldura de reacţie dezvoltată fiind preluată de apa de răcire ce străbate umplutura catalitică de sus în jos.

Circuitul apei de răcire cuprinde rezervorul (*4*), pompa de apă (*5*), distribuitorul de apă de la partea superioară a recombinatorului, vasul colector (*2*) prevăzut cu indicator de nivel, schimbătorul de căldură (*3*) unde apa caldă de proces este răcită şi apoi trimisă în vasul rezervor (*4*). Debitul apei de răcire se corelează direct cu debitul de reactanţi şi căldura de reacţie dezvoltată, astfel încât temperatura apei la ieşirea din recombinator să fie sub 50 ^{0}C pentru o temperatură a apei de alimentare de 25-30 ^{0}C. La arderea hidrogenului îmbogăţit izotopic, apa de răcire utilizată va fi o apă deuterată de aceeaşi concentraţie ca şi a hidrogenului pentru a nu diminua concentraţia apei rezultate în urma recombinării.

Circuitul reactanţilor cuprinde buteliile de gaz de alimentare racordate la un sistem de distribuţie, care permite alimentarea continuă a reactorului, robinetele (*6*), electroventilul (*11*), recombinatorul (*1*), schimbătorul de căldură (*13*) separatorul de fază (*7*) trapa din sită moleculară (*14*) şi sistemul de analiză cromatografică.

Sistemul de măsură şi control al parametrilor de lucru cuprinde manometrele pentru măsurarea presiunii la intrarea şi ieşirea reactanţilor în recombinator, rotametrele (*15*) pentru măsurarea debitelor şi sistemul de măsurare şi înregistrare ale temperaturii (*10*). Măsurarea temperaturii în recombinator se efectuează în cele trei puncte de alimentare cu hidrogen prin cele trei termocoaxuri nichel-constantan legate la electroventilul (*11*). Electroventilul (*11*) este legat la sistemul de înregistrare şi protecţie termică (*10*) care, la depăşirea valorii temperaturii de protecţie fixate, comandă automat închiderea electroventilului, oprind alimentarea recombinatorului cu hidrogen.

Pe parcursul experimentării se analizează compoziţia gazelor la ieşirea din recombinator, *p*H-ul şi compoziţia apei rezultate în urma reacţiei şi amestecării cu apa de răcire.

Modul de lucru

Pornind de la experienţa preparării catalizatorilor hidrofobi pentru schimbul izotopic H_2 - H_2O [8] şi de la indicaţiile din literatura de specialitate [1] privind posibilitatea extinderii aplicaţiilor acestor tipuri de catalizator la recombinarea catalitică a hidrogenului şi oxigenului s-a ales pentru studiu procesul de ardere catalitică a hidrogenului pe catalizatori hidrofobi utilizând ca agent de răcire apa curgând direct peste catalizator. Catalizatorul hidrofob utilizat este de tipul platinei depuse pe cărbune şi teflon (Pt/C/PTFE) sub formă de inele Rashig preparat după un procedeu original [8] şi omologat prin standard tehnic.

Principala proprietate specifică a catalizatorului hidrofob este aceea de a respinge apa lichidă menţinându-şi stabilitatea timp îndelungat şi de a permite în acelaşi timp prin atmosfera de gaz cu care se înconjoară difuzia reactanţilor şi produşilor de reacţie la şi de la centrii activi catalitic.

Principalele caracteristici fizico-structurale ale catalizatorului Pt/C/PTFE sunt prezentate în tabelul 2.

Dat fiind caracterul hidrofob al catalizatorului, distribuţia apei de răcire este neuniformă, preferenţială pe pereţii hidrofili ai recombinatorului, fiind astfel posibilă apariţia în masa catalizatorului a punctelor fierbinţi generatoare de explozii. Pentru a preveni acest lucru, catalizatorul nu se utilizează singur, ci sub formă de umplutură mixtă de natură şi compoziţie variabilă (tabelul 3).

Scopul acestui studiu a fost acela de a stabili natura şi compoziţia umpluturii catalitice capabile să realizeze arderea eficientă a hidrogenului cu o stabilitate îndelungată şi în condiţii de siguranţă deplină.

Umplutura mixtă este alcătuită dintr-o componentă hidrofobă catalitică, catalizatorul de Pt/C/PTFE care catalizează procesul de ardere şi o componentă hidrofilă inertă catalitică cu rol în distribuţia uniformă a apei de răcire. Ambele componente se prezintă sub formă de inele Rashig, natura şi compoziţia umpluturilor mixte dezordonate luate în lucru fiind cele prezentate în tabelul 3.

Tabelul 2

CARACTERISTICILE FIZICO-STRUCTURALE ALE CATALIZATORULUI DE Pt/C/PTFE

Caracteristica	Valoarea
Conţinut de metal activ, %	0,44-0,5
Suprafaţa de metal activ, m^2/g	>150
Dimensiunea cristalelor, A	10-15
Suprafaţa specifică, m^2/g	10
Rezistenţa mecanică, kgf/granulă	5
Stabilitate termică, ^0C	300
Densitate în vrac, g/cm^3	0,5
Densitate reală, g/cm^3	1,60
Volum de pori, cm^3/g	0,15

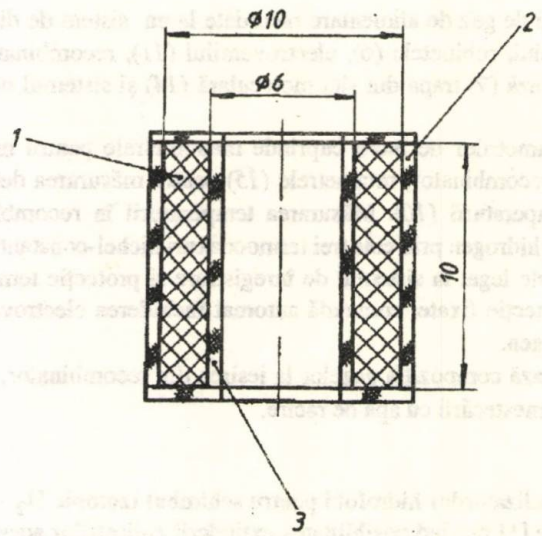


Fig. 3. Inel catalitic (Pt/C/PTFE) acoperit cu plasă de inox
1 - Inel catalitic - Pt/C/PTFE
2 - Plasă inox gros. 0,5 mm
3 - Plasă inox gros. 0,5 mm

Cele trei umpluturi de tip *A*, *B*, *C* se deosebesc între ele prin modul de prezentare a catalizatorului şi anume:

- umplutura tip *A*, catalizatorul se prezintă sub formă de inele Rashig ca şi la umpluturile anterioare;
- umplutura de tip *B*, suprafaţa laterală a inelelor este acoperită cu plasă de inox;
- umplutura de tip *C*, întreaga suprafaţă laterală internă şi externă, precum şi capetele inelului sunt acoperite cu plasă de oţel inoxidabil (fig. 3).

S-au introdus în recombinator volume egale cântărite din fiecare umplutură mixtă dezordonată şi după pornirea apei de răcire se procedează la admisia reactanţilor în recombinator în raport stoichiometric cu un uşor exces 1 - 2% de oxigen.

Condiţiile de experimentare identice pentru toate tipurile de umpluturi au fost următoarele: volum total de umplutură mixtă dezordonată - 1l; temperatură de reacţie - 37,5 ^{0}C; debit de hidrogen - 200 l/h; debit de oxigen - 102 l/h; presiunea de lucru 45-50 mm H_2O; debit apă de răcire 80-100 l/h.

Volume crescătoare de hidrogen au fost arse în intervale corespunzătoare de timp, apa rezultată din combustie fiind evacuată regulat prin regulatorul de nivel (*16*) în vasul rezervor (*2*). La sfârşitul experimentării s-a efectuat bilanţul masic pentru apa de proces colectată şi corectată cu cantitatea de vapori de apă necondensaţi şi evacuaţi odată cu excesul de oxigen.

Activitatea catalitică s-a determinat ca număr de moli de produs de reacţie pe unitatea de masă şi de timp.

După fiecare experiment s-a urmărit starea fizică a umpluturii mixte, determinându-se şi eventualele pierderi în greutate ale catalizatorului, ca urmare a degradării termice locale.

Rezultate şi discuţii

Rezultatele testării în condiţii identice a celor 6 tipuri de umpluturi mixte sunt prezentate în tabelul 3.

Aşa cum se observă din tabelul 3 arderea hidrogenului pe umplutură mixtă alcătuită din 25% catalizatori şi 75% inele de sticlă este completă (fig. 5), dar după 93 h de funcţionare catalizatorul este parţial ars, o parte din inelele catalitice sunt unite între ele, piederea totală în greutate pentru această perioadă de timp fiind de 16%. Aceasta indică faptul că apa de răcire nu este uniform distribuită, în umplutura mixtă catalitică apărând puncte fierbinţi peste 330 ^{0}C, ce duc la degradarea termică a catalizatorului.

Modificând compoziţia umpluturii astfel, încât în principiu, fiecare inel catalitic să fie înconjurat de alte 9 (nouă) inele de sticlă hidrofile a rezultat tipul 2, umplutură a cărei pierdere în greutate a fost de două ori mai mică, deşi timpul de experimentare a crescut de la 92 la 109,5 h.

O umplutură mixtă de aceeaşi compoziţie procentuală realizată din inele ceramice hidrofile şi catalizator a avut o comportare asemănătoare celei anterioare.

Observarea distribuţiei curgerii apei într-o coloană de sticlă de dimensiuni identice recombinatorului, pe acest tip de umplutură a evidenţiat maldistribuţia acesteia.

În timp ce unele inele catalitice nu sunt deloc udate, altele sunt aproape înecate în lichid, fapt ce face dificilă difuzia reactanţilor spre catalizator.

Înlocuind inelele de sticlă cu inele de plasă din oţel inox activate termochimic [9], se obţine o umplutură cu performanţe îmbunătăţite, pierderea în greutate fiind doar de 5,1% după 150 h de funcţionare.

Tabelul 3

REZULTATE COMPARATIVE ALE TESTĂRII UMPLUTURILOR CATALITICE LA ARDEREA H_2

Nr.ctr.	Natura compoziției umpluturii	Volumul de H_2 ars, l	Timpul de ardere, h	Volumul de apă de reacție rezultată		Pierderea în greutate a catalizatorului, %	Activitatea catalitică, mol/g.h
				teoretic, ml	practic, ml		
1.	25% catalizator + 75% inele de sticlă	18 500	92,5	14 880	12 810	16	55
2.	10% catalizator + 90% inele de sticlă	21 900	109,5	17 800	16 030	8,3	149
3.	10% catalizator + 90% inele ceramice	14 900	74,5	11 975	11 012	5	152
4.	10% catalizator + 90% inele inox	31 200	150	25 030	2 398	5,1	170
5.	10% catalizator + 90% inele inox (tip *B*)	18 300	91,5	1 470	14 350	1,4	178
6.	10% catalizator 90% inele inox (tip *C*)	43 400 20 400 34 200	217 102 171	34 875 16 392 27 482	34 790 16 305 27 392	- - -	182 186 184

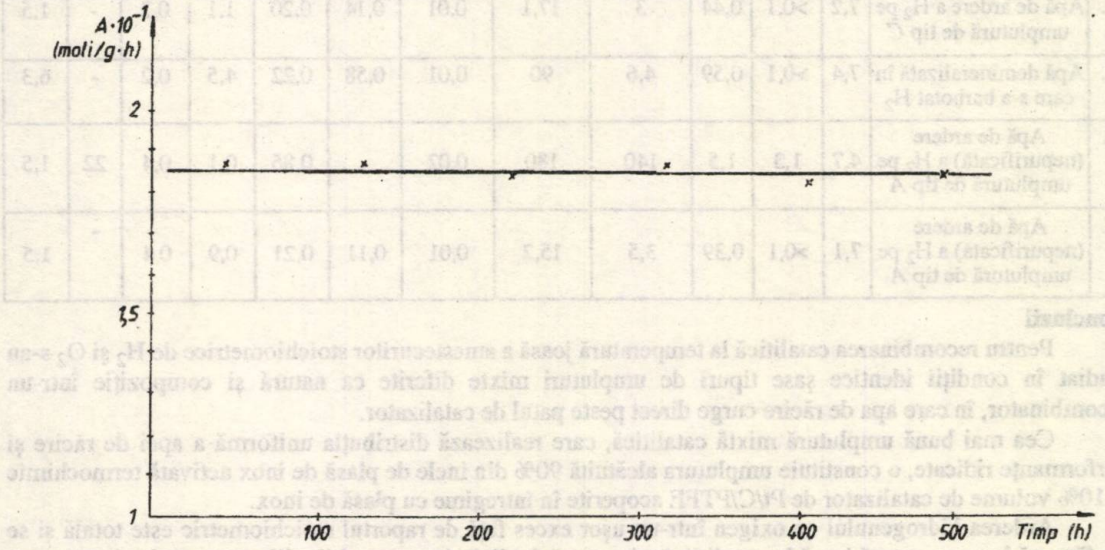


Fig. 4. Stabilitatea activității în timp a umpluturii catalitice tip *C*

Pentru asigurarea udării fiecărui inel cu un strat subțire de lichid care să preia căldura de reacție dezvoltată și să permită accesul reactanților la centrii activi catalitic, inelelor catalitice li s-a acoperit întreaga suprafață laterală externă rezultând noul tip de umplutură (tip *B*). La deschiderea recombinatorului și controlul catalizatorului se constată că suprafața acoperită este intactă, catalizatorul prezentând urme ușoare de degradare pe suprafața neacoperită, pierderea finală în greutate fiind de numai 1,4%.

Umplutura mixtă de tip *C*, în care întreaga suprafață liberă, externă a inelelor catalitice e acoperită de plasă de oțel inox, testată timp mai îndelungat, a demonstrat performanțe ridicate și o stabilitate bună reducându-se la zero pierderile în greutate ale catalizatorului.

Repetarea experimentelor a confirmat această comportare stabilă a umpluturii peste 500 h (fig. 4), precum și faptul că arderea a fost totală, analiza cromatografică neevidențiind hidrogen în compoziția gazelor de ardere (fig. 5).

S-a determinat, de asemenea, valoarea maximă a activității catalizatorului din acest tip de umplutură, aceasta fiind de 0,7 mol/g.h.

Analiza compoziției izotopice a apei de proces rezultată din amestecul apei de răcire de 144 ppm D/(D + H)

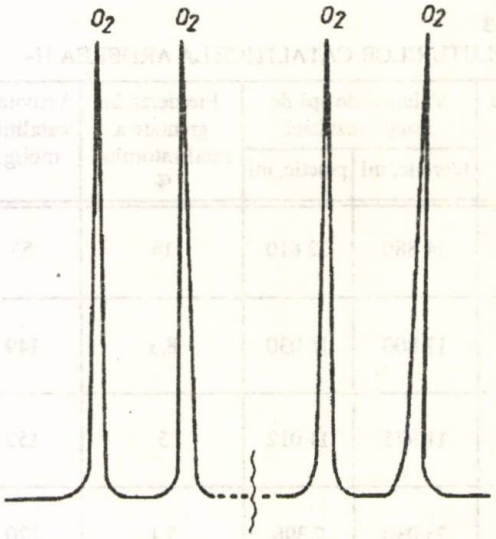


Fig. 5. Cromatograma gazelor arse la ieşirea din recombinator

şi apa de reacţie (50 ppm) a indicat valoarea de 80 ppm în deplină concordanţă cu valoarea rezultată din bilanţul izotopic.

Analizele fizico-chimice ale apei de proces rezultată la arderea pe umplutură tip *C* n-au evidenţiat modificări faţă de compoziţia apei de răcire utilizate (tabelul 4).

În schimb compoziţia apelor rezultate la arderea H_2 pe celelalte tipuri de umpluturi, când s-a produs degradarea termică a catalizatorului, este modificată (tabelul 4) dar prin purificarea acesteia prin trecere peste răşini schimbătoare de ioni, tip wolfatit şi peste cărbune activ se atinge compoziţia iniţială.

Compoziţia apelor implicate în procesul recombinării catalitice a hidrogenului şi oxigenului este prezentată în tabelul 4.

Prin urmare, impurificarea accidentală a apei de proces, fenomen nedorit în cazul arderii hidrogenului îmbogăţit izotopic, nu limitează aplicaţiile procedeului în energetica nucleară.

Tabelul 4

COMPOZIŢIA APELOR IMPLICATE ÎN PROCESUL RECOMBINĂRII

Nr. ctr.	Analiza Tipul probei	*p*H	Fe^{2+}, mg/l	Cl^-, mg/l	Consum $KMnO_4$, mg/l	Conduc., $\mu S/cm^3$	Turbidit., $^0SiO_2$	SO_4^{2-}, mg/l	PO_4^{3-}, mg/l	Ca^{2+}, mg/l	Mg^{2+}, mg/l	F^-, mg/l	Na^+, mg/l
1.	Apă de ardere a H_2 pe umplutură de tip *C*	7,2	>0,1	0,44	3	17,1	0,01	0,14	0,20	1,1	0,2	-	1,5
2.	Apă demineralizată în care s-a barbotat H_2	7,4	>0,1	0,59	4,6	90	0,01	0,58	0,22	4,5	0,2	-	6,3
3.	Apă de ardere (nepurificată) a H_2 pe umplutură de tip *A*	4,7	1,3	1,5	140	180	0,02	-	0,86	0,1	0,4	22	1,5
3.	Apă de ardere (nepurificată) a H_2 pe umplutură de tip *A*	7,1	>0,1	0,39	3,5	15,2	0,01	0,11	0,21	0,9	0,4	-	1,5

Concluzii

Pentru recombinarea catalitică la temperatură joasă a amestecurilor stoichiometrice de H_2 şi O_2 s-au studiat în condiţii identice şase tipuri de umpluturi mixte diferite ca natură şi compoziţie într-un recombinator, în care apa de răcire curge direct peste patul de catalizator.

Cea mai bună umplutură mixtă catalitică, care realizează distribuţia uniformă a apei de răcire şi performanţe ridicate, o constituie umplutura alcătuită 90% din inele de plasă de inox activată termochimic şi 10% volume de catalizator de Pt/C/PTFE acoperite în întregime cu plasă de inox.

Arderea hidrogenului cu oxigen într-un uşor exces faţă de raportul stoichiometric este totală şi se desfăşoară la temperatură joasă în condiţii de siguranţă deplină şi nu necesită utilizarea gazelor inerte.

Activitatea catalizatorului din umplutură s-a determinat în valoare de 0,7100 moli/gh, iar urmărirea variaţiei activităţii în timp de 625 h nu a evidenţiat scăderea activităţii sau pierderi în greutate.

Calitatea apei de proces, ce rezultă în urma arderii, este similară apei de răcire, astfel încât acest procedeu de ardere poate fi utilizat şi în energetica nucleară în instalaţiile de separare şi îmbogăţire a izotopilor hidrogenului.

Bibliografie

1. SEDONN, W.A., CHUANG, K.T., HOLTSLANDER, W.J. şi BUTLER, J.P., Raport AECL - 8293, 1984
2. ROGELS, M.L., ELLIS, R.E. şi MILLS, T.K., Separation of Hydrogen Isotopes, Ed. A.C.S. Symp. Seria nr. 68, 1978, p. 171
3. HOLTSLANDER, W.J., DROLET, T.S. şi OSBORNE, R.V., Raport AECL - 6544, 1979
4. QUCHERT, F., Brevet Franţa 2628728, 1989
5. CHUANG, K.T. şi ROETT, M.F., Brevet Canada 8115625, 1982
6. DICKSON, R.S., Raport AECL 10866, 1993
7. IDIŢOIU, C., Teza de doctorat, IP Bucureşti, 1979
8. IONIŢĂ, G. şi PECULEA, M., Brevet RO 107842, 1994
9. INIŢĂ, G. şi PECULEA, M., Brevet RO, 107558, 1994

Intrat în redacţie: 12 XII 1994

TUDOR ROȘU
DUMITRU NEGOIU

Studii electrice și termice ale unor combinații complexe ale Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} și Cu^{2+} cu metilantranilamida

C.Z.: 541. 11 : 547. 672. 4

The paper presents the solid state generation and characterization of some Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} and Cu^{2+} complex combinations with methylanthranylamide. The IR, UV-VIS spectres, as well as the thermal analysis and electric conductibility tests were performed, at room temperatures, on microcrystalline powders, tableted at 100 KN, in order to establish the prepared complex combinations stereochemistry. Based on the data thus got, the prepared complex combinations were attributed formulations from the octahedron symmetry group.

Derivații antranilamidei au o importanță deosebită, deoarece prezintă trei centre donoare pentru legarea ionilor metalici. Aceste puncte donoare sunt reprezentate de atomul de azot din gruparea amină și de atomii de azot și oxigen din gruparea amidică.

Allan J.R. și colaboratorii [1] au preparat combinațiile complexe ale Cu^{2+}, Ni^{2+} și Co^{2+} cu antranilamida și au studiat spectrele electronice și proprietățile magnetice ale acestora, sugerând un aranjament octaedric al antranilamidei în jurul ionului metalic central.

În lucrările [2-3] Carson B.R. și Paton A.D., din studiile în IR efectuate pe combinațiile complexe ale Co^{2+}, Ni^{2+} și Cu^{2+} cu antranilamida, au precizat modul de coordinare a ionilor metalici respectivi la atomii de azot sau oxigen din grupările $-NH_2$ și $-CONH_2$.

De asemenea, în literatură sunt prezentate valorile conductibilităților electrice la temperatura camerei, în funcție de tensiunea de aplicare, obținute pe pulberile comprimate ale combinațiilor complexe "M^{n+} - antranilamidă", unde $M^{n+} = Co^{2+}$, Cu^{2+}, Ni^{2+} [4-6].

În această lucrare este descrisă obținerea în stare solidă și caracterizarea combinațiilor complexe ale ionilor Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} și Cu^{2+} cu metilantranilamida.

Partea experimentală

Combinațiile complexe cu acest ligand s-au sintetizat prin refluxarea soluțiilor etanolice ale ligandului și sărurilor de Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} și Cu^{2+} în raportul de combinare 2:1. Soluțiile etanolice de Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} și Cu^{2+} s-au preparat folosind sărurile: $MnCl_2 . 2 H_2O$; $CoCl_2 . 6H_2O$; $NiCl_2 . 6H_2O$ și $CuCl_2$. Soluțiile astfel obținute au fost refluxate timp de 30 min., iar precipitatele formate la răcire s-au filtrat, spălat cu etanol și uscat în exterior pe $CaCl_2$-anhidră.

Analiza elementară pentru C, N, H și M^{n+} s-a efectuat cu microdozatorul Touren, iar determinările cantitative ale ionilor metalici s-au efectuat prin spectroscopie de absorbție atomică, cu ajutorul spectrofotometrului AAS1-N, folosind lămpile specifice.

Spectrele IR au fost obținute utilizând discuri de KBr, pe domeniul 4000-200 cm^{-1}, cu ajutorul spectrofotometrului Perkin-Elmer.

Spectrele electronice s-au obținut utilizând spectrofotometrul VSU-2P, prin reflexie-difuzie, pe probe solide, având ca matrice de diluare MgO.

Dr. chim. TUDOR ROȘU, prof. dr. doc. DUMITRU NEGOIU, Universitatea București. Facultatea de Chimie

Studiile termogravimetrice au fost efectuate cu derivatograful MOM-1500Q.

Curbele ATD şi TG s-au obţinut respectându-se următorii parametrii de lucru: intervalul de temperatură: 20-950°C; sensibilitatea: 100 mg; viteza de încălzire: 10°C/min; viteza de înregistrare: 2,5 mm/min.

Măsurătorile electrice s-au efectuat utilizând electrometrul de tip Coucusai (made in France), pe pulberile combinaţiilor complexe, comprimate sub formă de discuri cu o presă hidraulică ce dezvoltă o forţă de 100 KN. Discurile au prezentat un diametru de 15 mm şi o grosime de 0,5-1,0 mm. Sondele cu ajutorul cărora s-au efectuat măsurătorile sunt confecţionate din wolfram, fixate în lagăre de safir. În timpul măsurătorilor electrice, sondele s-au plasat aproximativ în centrul ambelor feţe ale discurilor.

Măsurarea conductibilităţii electrice la temperatura camerei s-a efectuat pe un domeniu de tensiune de aproximativ 0-40 V cu o creştere constantă a acesteia de 2 V. Măsurătorile au fost repetate cu schimbarea polarităţii electrozilor.

Rezultate şi discuţii

Combinaţiile complexe astfel preparate, solide, de culoare în nuanţe de verde, sunt insolubile în apă, sulfură de carbon, foarte greu solubile în alcool şi solubile în dimetilformamidă.

Rezultatele analizei elementare de carbon, azot, hidrogen, clor şi ion metalic sunt prezentate în tabelul 1.

Poziţia energetică a principalelor benzi din spectrul electronic al ligandului şi combinaţiilor complexe preparate sunt prezentate în tabelul 2.

Cele două benzi de absorbţie de la 45454 cm^{-1} şi 37037 cm^{-1} specifice ligandului pot fi atribuite tranziţiilor de tip $\pi \rightarrow \pi^*$ şi respectiv $n \rightarrow \pi$ (tranziţii de pe orbitele de legătură, π, sau nelegătură, n, pe orbitele de antilegătură π^*). În cazul combinaţiilor complexe ale ionilor metalici studiaţi, cele două benzi se regăsesc şi în plus apar şi benzi noi datorate tranziţiilor de tip *d-d*. Atribuirea tranziţiilor din poziţia benzilor în spectrul electronic s-a făcut pe baza datelor prezentate de Ballhausen C.J. şi Gray H.B. [7]. Poziţia benzilor în spectrele electronice pentru toate combinaţiile preparate, precum şi valorile Δ/B indicate în tabelul 2 sugerează o înconjurare octaedrică a ionilor metalici. Intensităţile foarte slabe ale tranziţiilor electronice, ce rezultă din poziţia benzilor de absorbţie pentru combinaţia complexă a Mn^{2+}, sugerează că aceste tranziţii se produc de la termenul stării fundamentale ^6S la ceilalţi termeni spectrali ^4L, deşi sunt interzise de regulile de selecţie.

Poziţia şi lărgirea benzii unice pentru combinaţia complexă a Cu^{2+} se datorează unei distorsiuni Jahn-Teller, ce rezultă dintr-un număr impar de electroni în orbitalul $d_{x^2-y^2}$. Această bandă se consideră a fi o bandă compusă, implicând tranziţii din alte orbitale "*d*" spre orbitale $d_{x^2-y^2}$ [1].

Energiile principalelor benzi ale frecvenţelor de vibraţie din spectrul IR al ligandului şi complecşilor metalici sunt prezentate în tabelul 3.

Pentru combinaţiile complexe ale ionilor Mn^{2+}, Co^{2+}şi Ni^{2+}, benzile datorate frecvenţelor de vibraţie, ν_{N-H}, din gruparea amino sunt situate la numere de undă mai joase decât în ligandul liber. Această comportare este determinată de coordinarea ionului metalic la atomul de azot respectiv.

De asemenea, benzile frecvenţelor de vibraţie $\nu_{C=O}$ şi ν_{N-H} ce caracterizează grupareaa amidică, în combinaţiile complexe ale ionilor metalici Mn^{2+}, Co^{2+}şi Ni^{2+}, se află deplasate spre numere de undă mai mici şi respectiv mai mari. Această comportare sugerează ideea coordinării la ionul metalic, respectiv a atomului de oxigen şi nu a atomului de azot al grupării amidice.

Tabelul 1

ANALIZA CHIMICĂ ELEMENTARĂ A COMBINAŢIILOR COMPLEXE ALE IONILOR Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} CU METILANTRANILAMIDĂ CA LIGAND

Compusul	C%		N%		H%		Cl%		M%	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
$Mn(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	45,17	44,83	13,17	13,86	4,70	4,59	16,47	16,17	12,94	12,82
$Co(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	44,75	44,25	13,05	13,64	4,66	4,03	16,31	16,84	13,75	13,89
$Ni(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	44,75	44,89	13,05	12,97	4,66	4,99	16,31	16,72	13,75	13,63
$Cu(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	44,22	44,70	12,90	12,57	4,60	4,19	16,12	15,83	12,10	12,81

Tabelul 2

PRINCIPALELE BENZI DE ABSORBȚIE ȘI ATRIBUIREA TRANZIȚIILOR DIN SPECTRELE ELECTRONICE ALE COMBINAȚIILOR COMPLEXE PREPARATE

Compusul	Poziția benzii, cm^{-1}	Atribuiri	Δ/B
$C_8H_{10}N_2O$	45,454	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	37,037	$n \rightarrow \pi^*$	
$Mn(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	42,553		6,92
	31,746		
	21,550	$^6A_{1g}(^6S) - {}^4T_{1g}(^4G)$	
	22,640	$^6A_{1g}(^6S) - {}^4T_{2g}(^4G)$	
	23,825	$^6A_{1g}(^6S) - {}^4E_g(^4G)$	
	25,953	$^6A_{1g}(^6S) - {}^4T_{2g}(^4D)$	
	28,980	$^6A_{1g}(^6S) - {}^4E_g(^4D)$	
$Co(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	44,440		8,68
	34,483		
	13,935	$^4T_{1g}(^4F) - - {}^4A_{2g}(^4F)$	
	18,015	$^4T_{1g}(^4F) - - {}^4T_{1g}(^4P)$	
$Ni(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	41,666		7,88
	33,890		
	15,725	$^3A_{2g}(^3F) - - {}^3T_{1g}(^3F)$	
	27,110	$^3A_{2g}(^3F) - - {}^3T_{1g}(^3P)$	
$Cu(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	40,816		-
	32,787		
	12,945	$^2E_g(^2D) - - {}^2T_{2g}(^2D)$	

Tabelul 3

FRECVENȚELE DE VIBRAȚIE ALE PRINCIPALELOR BENZI PENTRU LIGAND ȘI COMBINAȚIILE PREPARATE PE DOMENIUL 4000-200 cm^{-1}

Compusul	$\nu_{NH}(NH_2)$	$\nu_{(C=O)}$	$\nu_{NH}(CONH_2)$	$\nu_{(M-O)}$	$\nu_{(M-N)}$	$\nu_{(M-Cl)}$
$C_8H_{10}N_2O$	3410 (I)	1650 (I)	3180 (I)	-	-	-
	340 (I)	-	-	-	-	-
$Mn(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	3384 (I)	1640 (I)	3238 (I)	275 (I)	220 (s)	268 (s)
$Co(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	3378 (I)	1640 (I)	3225 (I)	284 (I)	225 (s)	270 (s)
$Ni(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	3375 (I)	1642 (I)	3210 (I)	298 (I)	238 (s)	265 (s)
$Cu(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	3370 (I)	1678 (I)	3198 (I)	-	258 (m)	274 (s)

I = intens; m = mediu; s = slab

În spectrul combinației ei complexe a ionului Cu^{2+} banda ν_{N-H} determinată de gruparea amino este deplasată spre numere de undă mai mici, în timp ce benzile $\nu_{C=O}$ și ν_{N-H} determinate de gruparea amidică se găsesc la numere de undă mai mari. Valorile acestor frecvențe de vibrație indică numai coordinarea atomului de azot din gruparea amino la ionul Cu^{2+}. Toate aceste afirmații sunt în concordanță cu informațiile prezentate în lucrările [2,3], care precizează modul de coordinare a atomilor de azot și oxigen, din antranilamidă, la ionii metalici.

De asemenea, în spectrul combinațiilor complexe ale Mn^{2+}, Co^{2+} și Ni^{2+} se observă existența unor vibrații: ν_{M-O}; ν_{M-N} și ν_{M-Cl}, în timp ce în spectrul combinației complexe a Cu^{2+} se observă numai vibrațiile: ν_{M-N} și ν_{M-Cl}. Valorile acestor frecvențe indică o înconjurare octaedrică a ionilor metalici [2,3].

Curbele analizei termice diferențiale TG și ATD, pentru metilantranilamidă (fig. 1) arată o stabilitate termică în domeniul de temperatură de 23-151°C. Astfel, descompunerea începe la 151°C și se termină la 435°C cu arderea totală a substanței.

Curba ATD pentru metilantranilamidă indică un prim efect endoterm la temperatura de 120°C, care corespunde probabil unei modificări structurale. La temperatura de 151°C apare un efect endoterm destul de puternic, care indică descompunerea ligandului, observată de altfel și pe curba pierderii de masă TG. Acest efect este foarte puternic până la temperatura de 293°C, după care descompunerea continuă lanț până la temperatura de 430°C, când se pierde întreaga cantitate de substanță.

Curbele analizei termice diferențiale TC și ATD pentru combinațiile complexe preparate sunt prezentate în figurile 2-5. Pentru toate combinațiile complexe se observă existența unor efecte endoterme și exoterme cu pierderea ligandului organic și a clorului, obținându-se în final oxizii metalici respectivi. Rezultatele analizei termice diferențiale sunt prezentate în tabelul 4.

Curbele analizei termice diferențiale, pentru combinațiile complexe ale Mn^{2+} și Co^{2+}, indică o descompunere cu eliminarea ligandului în două trepte. Curbele ATD indică pentru etapa a doua un proces endo-exoterm, deoarece la reacția chimică respectivă participă și oxigenul, transformând ambii compuși în oxizi metalici.

Pentru combinația complexă a Ni^{2+} curba TG indică o pierdere a celor două molecule de ligand în intervalul de temperatură de 218°-345°C, obținându-se $NiCl_2$. Pierderea de masă este însoțită de un efect endoterm, pe curba ATD, cu un maxim la temperatura de 320°C. Pierderea halogenului este întregistrată în intervalul de temperatură 390-530°C, cu un efect exoterm, ca urmare a transformării compusului $NiCl_2$ în NiO.

Combinația complexă a Cu^{2+} se decompune diferit față de celelalte combinații complexe preparate. Curba TG indică eliminarea unei singure molecule de ligand la trei molecule de combinație complexă la o temperatură mult mai mică, adică în intervalul de temperatură 142°-225°C. Pierderea de masă este însoțită de efectul endoterm de pe curba ATD, cu un maxim la temperatura de 175°C.

În intervalul de temperatură 385°-660°C se pierd celelalte molecule de ligand, inclusiv ionii de halogen, fenomen care este însoțit de un puternic efect exoterm, obținându-se CuO.

Tabelul 4

DESCOMPUNEREA TERMICĂ A COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Compusul	Temperatura de descompunere, °C	Cantitatea de substanță pierdută, %		Compusul rezultat
		calc.	exp.	
$Mn(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	288-360 (endo)	35,29	36,01	$Mn(C_8H_9N_2O)Cl_2$
	420-650 (exo)	51,76	52,00	MnO_2
$Co(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	245-302 (endo)	34,96	34,42	$Co(C_8H_9N_2O)Cl_2$
	346-580 (exo)	51,72	51,85	Co_3O_4
$Ni(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	218-345 (endo)	69,93	70,02	$NiCl_2$
	390-530 (exo)	13,59	13,15	NiO
$Cu(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	142-225 (endo)	11,52	12,00	$Cu_3(C_8H_{10}N_2O)_5Cl_6$
	315-660 (exo)	73,73%	73,72	CuO

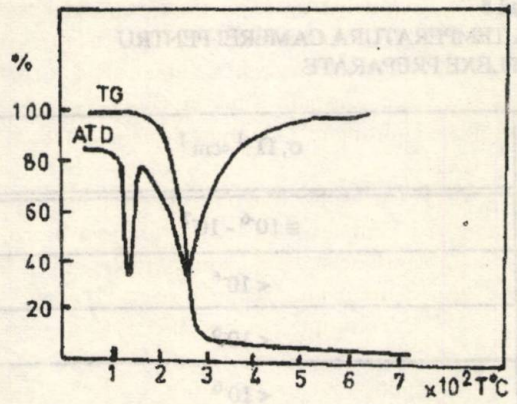


Fig. 1. Curbele analizei termice diferențiale, ATD și ale gravimetriei termice, TG, pentru metilantranilamidă

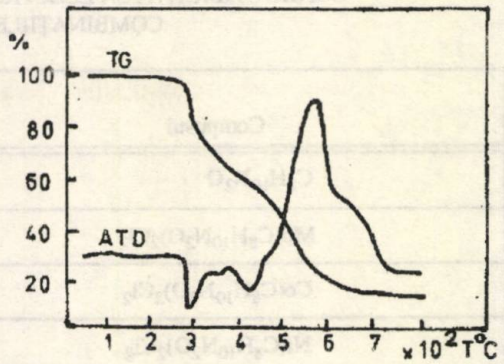


Fig. 2. Curbele analizei termice diferențiale, ATD și ale gravimetriei termice, TG, pentru compusul $Mn(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$

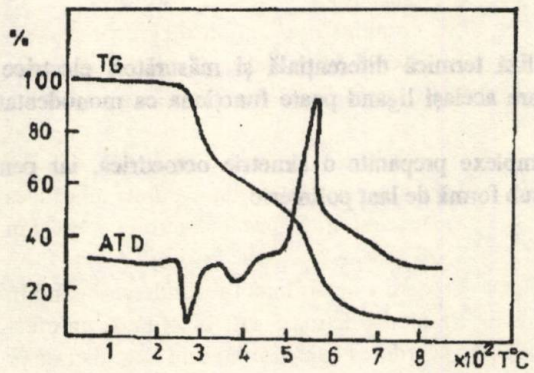


Fig. 3. Curbele analizei termice diferențiale, ATD și ale gravimetriei termice, TG, pentru compusul $Co(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$

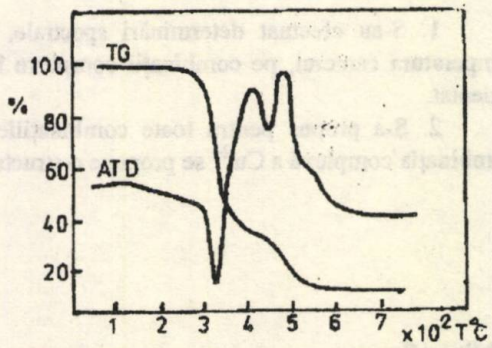


Fig. 4. Curbele analizei termice diferențiale, ATD și ale gravimetriei termice, TG, pentru compusul $Ni(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$

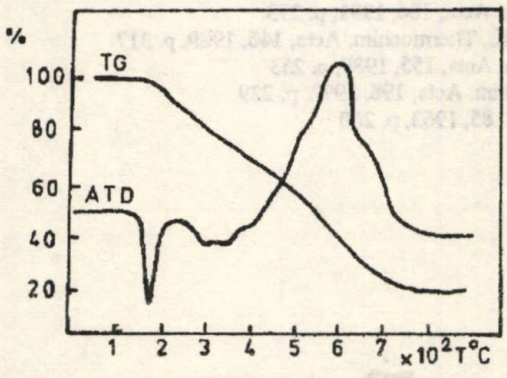


Fig. 5. Curbele analizei termice diferențiale, ATD și ale gravimetriei termice, TG, pentru compusul $Cu(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$

Valorile conductibilității electrice se situează între 10^{-5} Ω^{-1}x cm^{-1} pentru compusul $Cu(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$ și sub $10^{-7}\Omega^{-1}$. cm^{-1} pentru ligand și ceilalți compuși preparați.

Deși stoichiometria și înconjurarea stereochimică este aceeași pentru toate combinațiile complexe preparate, totuși conductibilitatea electrică mult mai mare pentru combinația Cu^{2+} presupune o structură diferită a acesteia. Astfel, în combinațiile complexe ale ionilor Mn^{2+}, Co^{2+} și Ni^{2+}, fiecare ion metalic este legat de doi ioni de clor și de două molecule de metilantranilamidă - prin atomul de azot al grupării amino și prin atomul de oxigen al grupării amidice - în conformitate cu datele obținute din spectrul IR, iar din valorile conductibilității electrice, aceste combinații pot fi considerate ca fiind formate din unități moleculare, monomere, ceea ce este în concordanță și cu informațiile prezentate în literatură [4-6]. În contrast cu aceste constatări, din datele spectrale, din comportamentul termic diferit și din valorile conductibilității electrice, în special, pentru combinația complexă a Cu^{2+} se presupune că ionii metalici se leagă prin ionii de halogen formând un lanț polimeric și prin atomul de azot al grupării amino din moleculele de metilantranilamidă. Se anticipează deci că, aceste molecule se află deasupra și sub lanțul polimeric "cupru-halogen".

În tabelul 5 sunt prezentate valorile conductibilității electrice, Ω^{-1}. cm^{-1}, pentru combinațiile complexe preparate.

Tabelul 5

CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ LA TEMPERATURA CAMEREI PENTRU COMBINAȚIILE COMPLEXE PREPARATE

Compusul	$\sigma, \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$
$C_8H_{10}N_2O$	$\cong 10^{-6} - 10^{-7}$
$Mn(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	$< 10^{-6}$
$Co(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	$< 10^{-6}$
$Ni(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	$< 10^{-6}$
$Cu(C_8H_{10}N_2O)_2Cl_2$	$0,3 \times 10^{-5}$

Concluzii

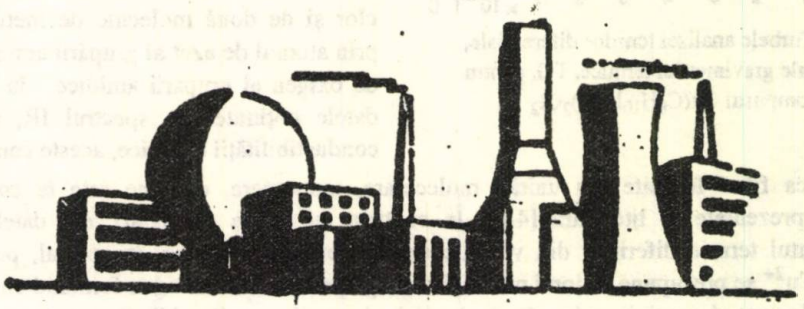
1. S-au efectuat determinări spectrale, analiză termică diferențială și măsurători electrice la temperatura camerei, pe combinații complexe în care același ligand poate funcționa ca monodentat și bidentat.

2. S-a propus pentru toate combinațiile complexe preparate o simetrie octoedrică, iar pentru combinația complexă a Cu^{2+} se propune o structură sub formă de lanț polimeric.

Bibliografie

1. ALLAN, J.R., BAIR, N.D. și KASSYK, A.L., J. Therm. Anal., **16**, 1979, p. 79
2. CARSON, B.R., GERRARD, D.L. și ALLAN, J.R., Thermochim. Acta, **153**, 1989, p. 173
3. PATON, A.D., ALLAN. J.R. și TURVEY, K., Thermochim. Acta, **186**, 1991, p. 293
4. GERRARD, D.L., HOEY, S., PATON, A.D. și TURVEY, K., Thermochim. Acta, **146**, 1989, p. 317
5. ALLAN, J.R., GERRARD, D.L. și HOEY, S., Thermochim. Acta, **155**, 1989, p. 253
6. GERRARD, D.L., McCLOY, B. și SMITH, E.E., Thermochim. Acta, **198**, 1992, p. 229
7. BALLHAUSEN, C.J. și GRAY, H.B., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 260

Intrat în redacție: 3 V 1994



MIHAI BELCU
DUMITRU TURTOI

Influenţa temperaturii de intrare a soluţiilor asupra randamentului energetic şi a productivităţii atomizoarelor

C.Z.: 66. 047

The results of a computer programme for the mathematical modeling of the processing taking place in an atomizer for natrium sulphate crystallization pointed out the possibility of energy efficiency improvement and productivity increase through prior heating of the solution. The diagrams produced illustrate the mechanism accounting for the inlet solution temperature influence.

Procedeul uscării prin atomizare, deşi energointensiv, este utilizat pe scară largă în industriile de proces, prezentând şi o serie de avantaje, cum ar fi timpul scurt de contact cu agentul termic şi temperatura redusă la care are loc evaporarea, practic, a întregii cantităţi de apă. Atomizoarele se utilizează şi pentru concentrarea până la obţinerea fazei solide a soluţiilor unor săruri anorganice, cum ar fi tripolifosfatul de sodiu, sulfatul de sodiu ş.a. În acest caz se obţin particule cu densitate scăzută, ca urmare a faptului că în procesul de concentrare la suprafaţa picăturilor de soluţie apare o crustă, care îşi menţine diametrul şi păstrează aproximativ aceeaşi formă, prin evaporarea ulterioară rezultând în interiorul granulelor o structură poroasă. Particulele obţinute astfel sunt foarte apreciate ca adaosuri în industria detergenţilor, având densitatea apropiată de cea a celorlalţi componenţi şi prevenind prin aceasta formarea unor amestecuri neomogene. Ca urmare, la ora actuală există în funcţiune atomizoare cu capacităţi de zeci de mii de tone pe an pentru evaporarea apei din soluţii de săruri anorganice până la obţinerea de substanţă anhidră.

În continuare se vor prezenta rezultatele modelării pe calculator a etapei de atomizare a soluţiilor de sulfat de sodiu, punându-se în evidenţă aspecte, care nu au mai fost prezentate în literatură.

Prezentarea modelului matematic

În literatura de specialitate sunt prezentate diverse studii referitoare la modelarea pe calculator a uscătoarelor prin atomizare [1-3]. Un calcul riguros, care să reproducă integral fenomenele care se desfăşoară în interiorul acestora este practic imposibil, datorită hidrodinamicii complexe, precum şi ca urmare a faptului că din duzele utilizate pentru pulverizarea soluţiilor sau suspensiilor rezultă un amestec de particule de dimensiuni variabile. În consecinţă, la elaborarea programelor de modelare se introduc o serie de simplificări. În cadrul modelului prezentat în continuare, acestea au fost:

- s-a considerat că deplasarea particulelor are loc numai pe verticală şi că în plan orizontal nu au loc variaţii ale mărimilor caracteristice;
- a fost urmărit procedeul de uscare a unor particule caracterizate de un singur diametru iniţial - cel maxim rezultat din duzele de pulverizare;
- s-a considerat că particulele au formă sferică, iar, după atingerea limitei de solubilitate, diametrul rămâne constant, ca urmare a apariţiei unor cruste nedeformabile de material solid;
- temperatura şi concentraţia au fost considerate ca având aceeaşi valoare în orice punct din interiorul particulei, apreciindu-se că transferul de căldură şi de masă decurge mai rapid în interior decât în stratul limită de la suprafaţă;

Dr. ing. MIHAI BELCU, conf. dr. ing. DUMITRU TURTOI, Universitatea Politehnica Bucureşti.
Facultatea de Chimie Industrială

- s-a neglijat creşterea temperaturii de fierbere a soluţiilor datorită prezenţei sulfatului de sodiu dizolvat - sub 3 ^{0}C pentru soluţiile saturate [4];

- s-au neglijat pierderile de căldură către exteriorul atomizorului.

Pentru modelare s-a luat în consideraţie un atomizor industrial, cu circulaţie în contracurent, utilizând ca agent termic gaze de ardere. Programul de calcul a determinat la început necesarul de gaze fierbinţi pe baza bilanţului termic - global, folosind o temperatură de ieşire a gazelor presupusă, după care a urmat calculul incremental al variaţiei mărimilor caracteristice procesului. La atingerea limitelor impuse pentru concentraţia particulelor (s>99,98%) sau pentru distanţa parcursă s-a cerut noua valoare a temperaturii de ieşire a gazelor şi s-a reluat calculul până când s-a obţinut o valoare a concentraţiei egală cu valoarea limită după un parcurs egal cu înălţimea atomizorului.

Ecuaţiile componente ale modelului matematic, preluate în majoritate din [2] au fost:

- pentru variaţia vitezei particulelor:

$$dw_p = [(g - 0,75 \cdot cf \cdot \rho_g (w_p + w_g)^2) / (\rho_p \cdot d)] \cdot d\tau \quad (1)$$

unde:

$$cf = 0,28 + 6/Re^{1/2} + 21/Re \quad (2)$$

$$Re = (w_p + w_g)^2 \cdot \rho_g \cdot d/\eta \quad (3)$$

$$\eta = \frac{\sum \eta_i \cdot y_i \cdot (M_i \cdot T_{cr,i})^{1/2}}{\sum y_i \cdot (M_i \cdot T_{cr,i})^{1/2}} \quad (4)$$

$$d\tau = \frac{dH}{w_p} \quad (5)$$

Dat fiind că în calculele preliminare s-au obţinut valori ale criteriului Reynolds caracteristice domeniului intermediar ($0,1 < Re < 4000$) viteza de sedimentare w_d s-a calculat cu relaţia:

$$w_d = 0,7791 \cdot \rho_p^{0,72} d^{1,14} / (\eta^{0,43} \cdot \rho_g^{0,29}) \quad (6)$$

atribuindu-se particulelor viteza

$$w_p = w_d - w_g \quad (7)$$

în cazul în care la scăderea variaţiei de viteză calculată cu relaţia (1) din valoarea curentă a vitezei particulelor, diferenţa rezultată este mai mică decât cea calculată cu relaţia (7).

- pentru cantitatea de căldură transferată de la gaz la particulă:

$$dQ = \pi d^2 \cdot k_t \cdot N_p (T_g - T_p)^2 \cdot d\tau \quad (8)$$

unde:

$$k_t = \lambda_g \cdot Nu/d \quad (9)$$

$$Nu = 2 + 0,5 Re^{1/2} \quad (10)$$

- pentru variaţia temperaturii gazelor:

$$dT_g = dQ/[c_g \cdot (m_g + m_a)] \quad (11)$$

unde:

$$c_g = [c_{gu} + x_g \cdot c_a]/(1 + x_g) \quad (12)$$

$$x_g = m_{ag}/m_a \quad (13)$$

- pentru cantitatea de apă evaporată:

$$dm_a = \pi d^2 \cdot k_m \cdot N_p (x_p - x_g) \cdot d\tau \quad (14)$$

unde:

$$k_m = k_t / (Z \cdot c_g) \tag{15a}$$

pentru prima perioadă (particule constituite numai din soluție)

$$k_m = \frac{x_p - x_e}{x_{p1} - x_e} \cdot k_t / (Z \cdot c_g) = \frac{x_p}{x_{p1}} \cdot k_t / (Z \cdot c_g) \tag{15b}$$

pentru a doua perioadă (după apariția crustei):

S-a considerat că în stratul limită de la suprafața particulei, conținutul de umiditate x_p corespunde aerului saturat cu vapori de apă la o temperatură egală cu temperatura particulei:

$$x_p = \frac{0,662 \cdot p_a}{1 - p_a} \tag{16}$$

- cantitatea de căldură consumată pentru evaporarea apei:

$$p_a = 225 \cdot 10^{[-3,296295(1-T_r) + 1,648148(1-T_r)^2 - 5,990042(1-T_r)^3 + 11,633232(1-T_r)^4 -}$$

$$-15,779892(1-T_r)^5 + 8,849695(1-T_r)^6 - 1,010205(1-T_r)^7] / T_r \tag{17}$$

$$Z = \frac{\xi - 1}{\ln \xi} \cdot Le^{2/3} \tag{18}$$

$$\xi = \frac{0,622 + x_p}{0,622 + x_g} \tag{19}$$

- cantitatea de căldură consumată pentru evaporarea apei:

$$dQ_a = dm_a \cdot [2256 + 4,19(373 - T_p) + 2,04(t_g - 373)] \tag{20}$$

- pentru variația temperaturii particulei:

$$dT_p = (dQ - dQ_a) \cdot d\tau / [N_p \cdot m_p \cdot (4,19 \cdot (1-s) + c_s \cdot s)] \tag{21}$$

La ecuațiile generale prezentate anterior s-au adăugat ecuațiile caracteristice pentru soluțiile de sulfat de sodiu:

- pentru calculul densității particulelor [5]:

$$\rho_p = 990 + 8,72 \cdot s + 0,033 \cdot s^2 \qquad \text{(pentru } s < s_1\text{)} \tag{22a}$$

respectiv:

$$\rho_p = \frac{6}{\pi d^3} \cdot \frac{m_s}{N} \qquad \text{(pentru } s > s_1\text{)} \tag{22b}$$

- pentru calculul solubilității limită:

$$s_1 = s'_1 / (1 + s'_1 / 100) \tag{23a}$$

unde:

$$s_1 = 48 - 0,175 \cdot (T_p - 313) + 0,000125 \cdot (T_p - 313)^2 \tag{23b}$$

Pentru calculul caracteristicilor amestecului gazos s-au folosit ecuațiile:

$$\lambda_g = 1,364 \cdot c_g \cdot \eta \tag{24}$$

$$Le^{2/3} = 0,931 + 0,0004 \cdot T_g \tag{25}$$

precum și o serie de ecuații de corelare de gradul 1 pentru calculul variației viscozității componenților gazoși cu temperatura.

Constantele numerice utilizate în cadrul programului de modelare a atomizorului au fost: diametrul inițial al particulelor de material, d = 0,0006 m; viteza inițială a particulelor la ieșirea din duze w_p = 25,65 m; temperatura de intrare a gazelor T_g = 440 ^{0}C; compoziția gazelor de ardere: N_2 = 77,29%; O_2= 16,27%; CO_2= 2,15%; H_2O = 4,29%; căldura specifică a amestecului gazos uscat c_{gu} = 1,03 kJ/ (kg . K); căldura specifică a vaporilor de apă c_a = 2,04 kJ (kg . K); căldura specifică a sulfatului de sodiu solid c_s = 0,968 kJ (kg . K); concentrația soluției alimentate s = 28% Na_2SO_4; umiditatea de echilibru a materialului solid x_e = 0; înălțimea atomizorului H = 13 m; suprafața transversală pentru debitul de 1 kg/s soluție introdusă; 29,5 m^2; pasul de variație utilizat la integrarea numerică: dH = 0,05 m pentru zona inițială (H < 0,8 m) și finală (în care Tp > 80 ^{0}C) și dH = 0,1m, în zona intermediară.

Rezultatele modelării

Variația valorilor parametrilor pe înălțimea atomizorului este reprezentată în figura 1.

Se observă că, în funcție de viteza modificărilor care au loc, acest utilaj se poate împărți în trei zone, și anume:

- zona de intrare a lichidului (3-4 m), în care are loc frânarea particulelor, principala modificare fiind reprezentată de scăderea vitezei lor și odată cu aceasta și a coeficienților de transfer de masă și termic. Pe parcursul acestei zone, indiferent de temperatura de intrare a soluțiilor, particulele ajung la o temperatură de circa 63 ^{0}C, practic temperatura "termometrului umed", ca urmare a realizării echilibrului termic între gaz și soluția în curs de evaporare;
- zona intermediară (6-8 m), în care are loc o variație relativ uniformă a parametrilor. Temperatura particulelor se menține la valori mult sub 100 ^{0}C, ca urmare a evaporării intense a apei;
- zona finală (2-3 m), în care în paralel cu scăderea coeficientului de transfer de masă au loc creșteri puternice ale temperaturii particulelor și concentrației sulfatului de sodiu.

În figura 2 se reprezintă variația temperaturilor de ieșire a gazelor și a debitelor de gaze fierbinți necesare în funcție de temperatura de intrare a soluției supuse atomizării. Se observă că introducerea de soluții cu temperatura descrescând de la 100 ^{0}C la 20 ^{0}C determină o creștere a consumului energetic de circa 25%.

Consumul energetic suplimentar este datorat în măsură aproximativ egală încălzirii soluțiilor și evacuării gazelor la o temperatură mai ridicată.

Studiul comparativ al variației concentrației sulfatului de sodiu în picăturile supuse evaporării (fig. 3) demonstrează că temperatura de intrare a soluțiilor alimentate influențează consumurile energetice prin inducerea unor procese diferite în zona de intrare în atomizor.

La soluțiile având temperatura inițială de 60 ^{0}C - apropiată de cea de echilibru - variația acestor mărimi este relativ uniformă, pe când la soluțiile cu temperatura inițială mai mică, în prima fază are loc un proces de condensare a vaporilor de apă pe suprafața particulelor, ducând la scăderea concentrației lor. Practic, primii metri sunt utilizați numai pentru încălzirea la temperatura "termometrului umed", concomitent cu revenirea la concentrația inițială. Ca urmare, procesul de încălzire trebuie să fie intensificat, astfel încât pe porțiunea de utilaj rămasă să se asigure evaporarea întregii cantități de apă. Intensificarea procesului necesită un gradient sporit de temperatură și duce la evacuarea unor gaze reziduale cu temperaturi mai ridicate - deci la pierderi sporite de energie. La introducerea unor soluții cu temperatura de 100 ^{0}C în prima porțiune a atomizorului are loc un proces de evaporare intensă. În consecință se poate reduce temperatura de ieșire a gazelor datorită sporirii concentrației sării în interiorul particulelor, imediat după intrare.

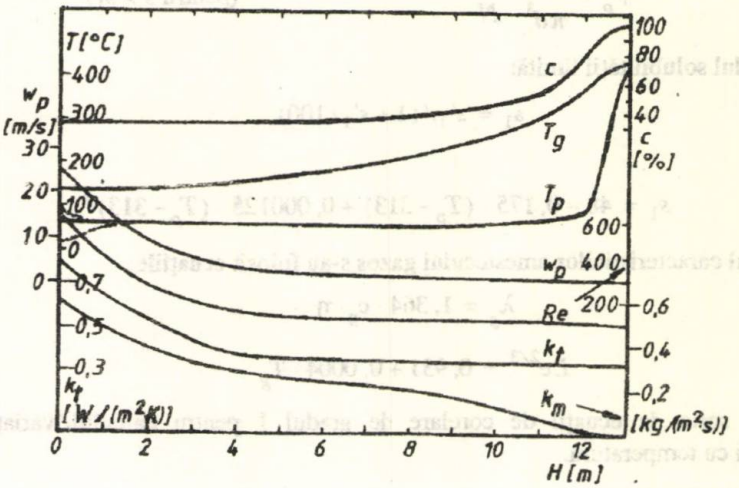


Fig. 1

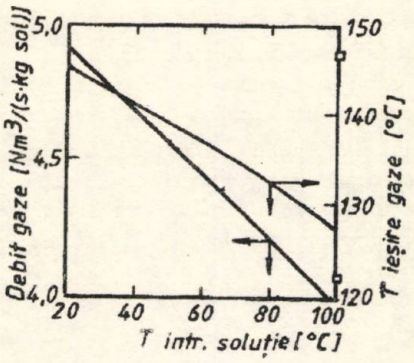


Fig. 2

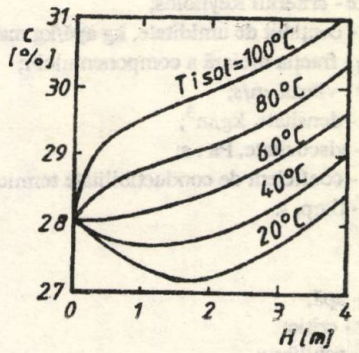


Fig. 3

În toate variantele de calcul timpul de staţionare a particulelor în interiorul atomizorului a fost în jur de 5 s, variaţia de circa 25% a debitului fiind, practic, fără influenţă asupra acestui parametru. Pentru a se verifica în ce măsură se poate obţine o creştere a productivităţii atomizoarelor prin introducerea soluţiilor încălzite în prealabil la temperaturi apropiate de cea de fierbere, s-a modificat programul de calcul, sporindu-se debitul de soluţie introdusă la 100 ^{0}C cu 25%. Debitul de gaze fierbinţi a fost, practic, acelaşi cu cel necesar pentru soluţiile introduse la 25 ^{0}C şi cu 22,5% mai mare decât cel din varianta cu debit normal de soluţie la 100 ^{0}C. Timpul de staţionare a particulelor a crescut nesemnificativ, la 5,25 s, iar temperatura de evacuare a gazelor a scăzut la 122 ^{0}C, ceea ce reprezintă o îmbunătăţire a randamentului termic.

Concluzii

Modelarea pe calculator a unui atomizor pentru cristalizarea sulfatului de sodiu a pus în evidenţă influenţa deosebită asupra funcţionării acestui utilaj, a temperaturii de intrare, a soluţiilor de alimentare.

În cazul introducerii unor soluţii cu temperatura sub cea de echilibru (a termometrului umed), pe prima porţiune a traseului particulelor formate are loc un proces de diluare a lor, ca urmare a condensării pe suprafaţa picăturilor a umidităţii conţinute în amestecul de gaze. Dacă soluţiile sunt introduse la temperaturi apropiate de cea de fierbere, în zona iniţială are loc un proces de evaporare intensivă, conducând la o utilizare mai bună în continuare a volumului atomizorului. În consecinţă, încălzirea prealabilă până la temperaturi apropiate de cea de fierbere a soluţiilor trimise la atomizare permite reducerea consumurilor energetice globale şi sporirea productivităţii utilajelor respective.

Deşi modelarea s-a referit la soluţiile de sulfat de sodiu, se consideră că se pot extinde concluziile prezentate şi la alte sisteme de săruri, cu condiţia ca temperatura de ieşire a particulelor să fie simţitor superioară celei de descompunere a hidraţilor.

Notaţii

c - căldura specifică, J/ (kg . K);
cf - coeficient de frecare;
d - diametrul particulelor, m;
g - constanta acceleraţiei gravitaţionale, 9,81 m/s^2;
H - înălţimea atomizorului, m;
k_m - coeficient de transfer de masă, kg/ (m^2 . s);
k_t - coeficient de transfer termic, W/ (m^2 . K);
M - masă moleculară, kg/mol;
m - debit masic, kg/s;
N - debit numeric al particulelor, 1/ (s . kg soluţie iniţială);
p - presiune, ata;
Q - debit caloric, J/s;
s - concentraţie soluţie, %;
s' - concentraţie soluţie, kg/ 100 kg apă;
T - temperatură, grade Kelvin;
T_r - temperatură redusă, $T_r = T_p / 647{,}55$;
Le - criteriul Lewis;
Nu - criteriul Nusselt;

Re - criteriul Reynolds;
x - conţinut de umiditate, kg apă/kg material;
y_i - fracţia molară a componentului i;
w - viteză, m/s;
ρ - densitate, kg/m^3;
η- viscozitate, Pa . s;
λ - coeficient de conductibilitate termică, W/ (m . K);
τ - timp, s.

Indici

a - apă;
cr - critic;
e - echilibru;
g - gaz;
i - component al amestecului de gaze;
l - limită (de solubilitate);
P - particulă;
s - fază solidă;
u - uscat.

Bibliografie

1. STEIN, W.A., Chemie Ing. Tech., **43**, nr. 21, 1971, p. 1153
2. STEIN, W.A., Chemie Ing. Tech., **44**, nr. 22, 1972, p. 1241
3. PARTI, M. şi PALANCZ, B., Chem. Eng. Sci., **29**, nr. 2, 1974, p. 355
4. *** Gmelin's Handbuch der Anorganische Chemie - Htb. System nr. 21 (Sodium) ed. 8, 1953, Verlag Chemie GmbH Weinheim, p. 569
5. *** Gmelin's Handbuch der Anorganische Chemie - Lfg. 3 System nr. 21 (Sodium), 1966, Verlag Chemie GmbH Weinheim, p. 1122

Intrat în redacţie: 21 VI 1994

4TH NATIONAL SYMPOSIUM ON CATALYSIS
AL 4-LEA SIMPOZION NAŢIONAL DE CATALIZĂ
Bucureşti (România) 21 - 22 septembrie 1995

Papers on the following topics are invited:
- Catalyst Characterisation
- Catalyst Preparation, Activation, Deactivation and Regeneration
- Adsorption, Surface Interaction, Kinetics and Mechanism of Catalytic Reactions
- Catalysis by Zeolites
- Catalysis in Inorganic and Organic Syntesis
- Environmental Catalysis
- Biocatalysis, Photocatalysis, Electrocatalysis, Catalysis by Organometallic Compounds
- Engineering of the Catalytic Processes

Information: *Dr. Vasile Pârvulescu*, University of Bucharest, Faculty of Chemistry, Department of Chemical Technology and Catalysis, Bd. Republicii 13, IV - 70346, Bucharest, România

VASILE MEREANU
DUMITRU CIUGUREANU
GHEORGHE ZAIAŢ

Determinarea toriului prin metoda voltametrică adsorbtivă cu stripping în prezenţa eriochromului negru T

C.Z.: 543. 259 : 546. 841

A method of thorium determination in the presence of eriochrom black T (EBT) by adsorptive stripping voltammeter was proposed. The adsorption of thorium complexes with EBT on a hanging mercury drop electrode in neutral media was studied. The composition of the complexes of thorium with EBT was determined as well as the kinetics and adsorption parameters. In 0.0 mol KNO_3 (pH 7.20, borax buffer) the current-thorium concentration dependence in the presence of EBT is liniar within the interval of 2.10^{-8} - 4.10^{-7} mol . $(l^{-1})(t_{acum.} = 60$ s). The method was applied to the determination of thorium in natural waters.

Metalele slab solubile în mercur sau cu un potenţial de reducere de circa -2,0 V pot fi dozate cu succes prin metoda voltametrică adsorbtivă cu stripping [1,2]. Adsorbţia depolarizantului pe suprafaţa electrodului staţionar de mercur măreşte considerabil sensibilitatea metodei [3,4].

Dozarea polarografică directă a toriului se practică foarte rar, deoarece potenţialul de reducere are valoarea -1,80 V (după potenţialul de reducere a ionilor de H^+), ceea ce face imposibilă dozarea lui în medii acide. Determinarea toriului în apă de mare şi ape reziduale s-a efectuat prin metoda voltametrică adsorbtivă cu stripping în prezenţa diferiţilor liganzi organici: azocoloranţi [5], tenoiltrifluoracetonă [6], cromazurol [7]. În prezenţa solocromului violet RS toriul s-a dozat în mediu alcalin [8]. Toriul şi uraniul au fost determinaţi în ape naturale şi minereuri după valorile curenţilor catalitici înregistraţi în prezenţa cupferonului şi a tetrabutilului de amoniu [9].

Scopul acestei lucrări este de a studia comportarea electrochimică a toriului în prezenţa eriochromului negru T şi de a elabora o metodă voltametrică adsorbtivă cu stripping sensibilă la dozarea lui în probe naturale.

Partea experimentală

Măsurătorile voltametrice s-au făcut la un oscilopolarograf tip PO-5122, model 03, într-o celulă cu trei electrozi, prevăzută cu manta de termostatare (t=25±0,2°C). Drept electrozi de lucru s-au utilizat: picurătorul de mercur cu timpul de picurare 16,2 s (m = 1,146 . 10^{-3} g/s) şi electrodul staţionar de mercur cu picătură suspendată model SMDE-1, ce fac parte din ansamblul polarografului cehoslovac tip PA-3. În calitate de electrod de referinţă s-a folosit electrodul de calomel saturat, iar ca electrod auxiliar - o placă de platină. *p*H-ul soluţiei s-a măsurat cu *p*H-metrul Radelkis tip OP-211/1. Soluţiile s-au dezaerat prin barbotare cu azot purificat timp de 10 min. Viteza de baleiaj a tensiunii s-a menţinut constantă în toate testele, egală cu 0,5 V/s. În calitate de electrolit indiferent s-a folosit soluţia 0,05 M KNO_3. Soluţia-standard de toriu, 0,005 M, s-a preparat din $Th(NO_3)_4 . 4H_2O$ şi s-a standardizat prin titrarea cu EDTA. Soluţiile cu o concentraţie de toriu mai mică s-au preparat prin diluţia soluţiei standard. Soluţia 5.10^{-4} M

Dr. chim. VASILE MEREANU, dr. chim. DUMITRU CIUGUREANU, chim. GHEORGHE ZAIAŢ.
Academia de Ştiinţe a Republicii Moldova, Institutul de Chimie, Chişinău

eriochrom negru T, respectiv, 1 (1-oxi-2-naftilazo)-6-nitro-2-naften-4-sulfoacid, IC 14645, de tip p.a. (Reahim) s-a preparat zilnic. Soluțiile de NH_4OH și HCl au fost purificate prin distilare izotermică. Soluția tampon s-a preparat din 0,2 M H_3BO_3 și 1 M KOH. Alți reactivi folosiți au fost de tip p.a. Toate soluțiile s-au preparat cu apă bidistilată. Distilarea apei s-a efectuat în prezența $KMnO_4$.

Rezultate și discuții

În mediu neutru sau slab alcalin (*p*H 7,20) eriochromul negru T (ENT) se reduce la electrodul de mercur cu formarea unui peak cu potențialul -0,509 V (fig. 1, curba *a*).

În prezența ionilor de toriu (IV) apare un nou peak cu o valoare de potențial mai negativă -0,699 V (fig. 1, curba *b*). Dacă potențialul inițial de polarizare a electrodului ($E_{\text{inț.}}$) este -0,48 V, se va înregistra numai un singur peak (fig. 1, curba *c*). Curentul maxim al acestui peak depinde de concentrația toriului în soluție. Apariția peakului cu potențialul -0,699 V se datorează reducerii azogrupei ligandului din complex. După părerea autorilor [10] diferența de potențial, ce se observă la reducerea azogrupei ligandului liber și celei din complex, se datorează faptului, că, după reducerea azogrupei, ionul de metal rămâne în complex (complexul nu disociază pe suprafața electrodului). Potențialul electrodului în acest caz este controlat de cuplul redox: Me-azo/Me-hidrazo.

S-a studiat dependența de *p*H-ul soluției a curentului maxim de peak (I_p) și a potențialului de peak (E_p) pentru reducerea complexului toriului cu ENT (fig. 2).

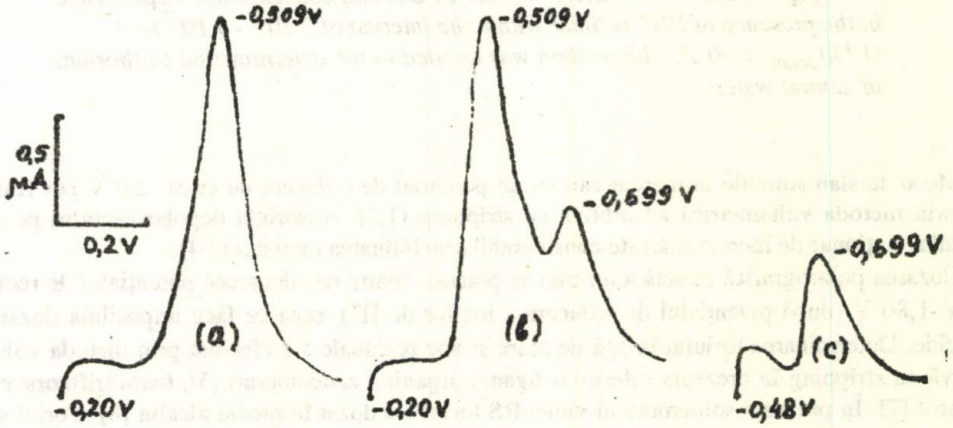


Fig. 1. Voltamogramele: *a* - eriochrom negru T (1.10^{-5} M); *b,c* - eriochrom negru T + Th (IV) (3.10^{-6} M). Electrolit indiferent 0,05 M KNO_3, tampon borax, *p*H 7,20. Viteza de baleiere a tensiunii 0,5 V/s, $t_{reținere}$ = 14 s (electrod picurător de mercur)

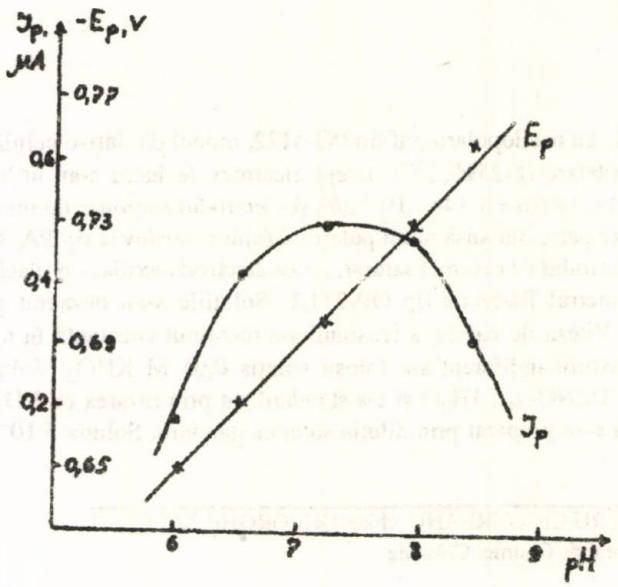


Fig. 2. Dependența curentului maxim de peak (I_p) și a potențialului de peak (E_p) a toriului în prezența eriochromului negru T de *p*H-ul soluției (condițiile fig. 1)

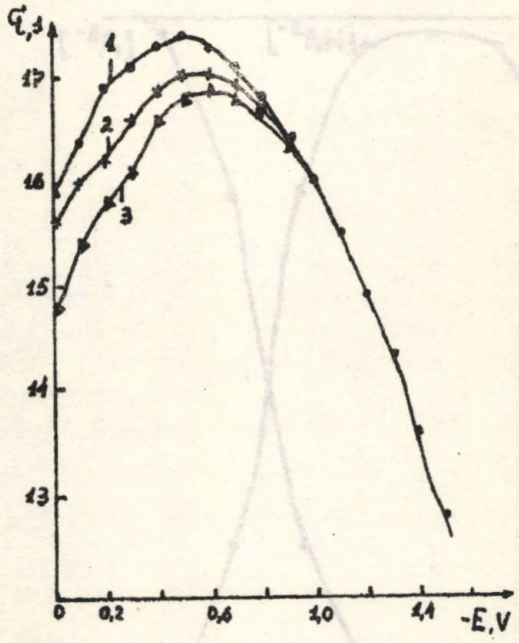


Fig. 3. Variația timpului de picurare a capilarei în funcție de potențialul electrodului în soluția: *1*-0,05 M KNO_3, tampon acetat *p*H 6,65; *2*-p.1 + 8.10^{-3} M eriochrom negru T; *3*-p.2 + 4.10^{-5} M Th (IV)

Odată cu creșterea *p*H-ului, în domeniul 5-9, I_p crește și trece prin maximum la *p*H 7,0-7,5, iar E_p se deplasează către valori mai negative cu 40 mV pe unitate de *p*H. În soluțiile cu *p*H-ul mai mare de 9 alura peakului se schimbă, iar intensitatea lui scade. Micșorarea intensității curentului de peak se datorează, probabil, procesului de hidroliză a ionilor de toriu (IV).

A fost studiată natura curentului de reducere a complecșilor toriului cu ENT. Valoarea coeficientului de viteză (coeficientul Semerano) X (panta dreptei în coordonatele $\lg I_p$-$\lg V$) este de 0,70, ceea ce relevă faptul că, curentul este controlat de adsorbția depolarizantului pe suprafața electrodului.

În figura 3 s-a reprezentat grafic dependența timpului de picurare a capilarei de potențialul electrodului. Introducerea în soluția, ce conține ENT, a ionilor de toriu (IV) provoacă o micșorare și mai mare a timpului de picurare a capilarei (fig. 3, curba 3), fapt ce dovedește, că adsorbția complexului este mai puternică decât adsorbția ligandului liber (fig. 3, curba 2).

Eriochromul negru T poate fi considerat ca un acid tribazic H_3A cu următoarele constante de disociere: $pK_1 = 3,9$; $pK_2 = 6,4$ și $pK_3 = 11,6$ [11].

Dependența concentrației diferitor forme protonate de ENT în funcție de *p*H-ul soluției este prezentată grafic în figura 4.Folosind metoda titrării amperometrice s-a stabilit raportul molar Th(IV): ENT în complex (fig. 5).

Raportul molar Th(IV): ENT, obținut din rezultatele titrării amperometrice, s-a dovedit a fi egal cu 1:2. În domeniul de *p*H 6-7 concentrația particulelor H_2A^- scade, iar a celor HA^{2-} crește (fig. 4). Creșterea concentrației formei HA^{2-} concordă cu creșterea intensității curentului maxim de peak în același domeniu de *p*H (fig. 2). Se poate trage concluzia că, în soluțiile cu *p*H 6-7, în procesul de formare a complexului participă particulele HA^{2-} (ENT cu o grupă hidroxi disociată).

Adsorbția depolarizantului depinde de potențialul inițial de polarizare al electrodului și de timpul de acumulare ($t_{acum.}$).La variația $E_{init.}$ în domeniul (0,20) ÷ (0,55) V curentul maxim de peak trece prin maximum la potențialul -0,48 V. Majorarea $t_{acum.}$ de la 10 s până la 60 s duce la o creștere a curentului maxim de peak respectiv de la 0,10μA la 0,87 μA în soluția 3.10^{-7} M toriu și 4.10^{-6} M ENT.

În continuare s-a studiat dependența E_p de viteza de baleaj a tensiunei cu scopul de a se calcula valoarea αn_α [12]. Panta dreptei E_p -$\lg V$ este $tg\alpha = 0,062$. Din relația: $tg\alpha = 0,059/\alpha n_\alpha$ pentru αn_α s-a obținut valoarea 0,95. Dacă se consideră că la procesul de electrod participă 2 electroni, pentru coeficientul de transfer (α), se va obține valoarea 0,47.

Din suprafața peakurilor, obținute la reducerea complecșilor în soluții cu concentrații diferite, s-a calculat concentrația superficială maximă ($\Gamma_{max.}$). Pentru $\Gamma_{max.}$ s-a obținut valoarea $6,72.10^{-11}$ mol/sm^2. Cu scopul de a evalua constantele echilibrului de adsorbție (B) și de atracție (γ) din izoterma de adsorbție Frumkin: $Bc = (\theta/1-\theta) \cdot \exp(-2\gamma\theta)$ s-a recurs la logaritmarea ei, sub forma: $\lg\theta/(1-\theta) \cdot c = \lg B + 2\gamma\theta/2,3$. S-a construit graficul în coordonatele $\lg\theta/(1-\theta).c$-θ (fig. 6). Din segmentul obținut la intersecția dreptei cu ordonata s-a calculat valoarea B, iar din panta dreptei s-a calculat γ din relația: $tg\alpha = 2\gamma/2,3$. S-au obținut următoarele valori: $B = 3,71.10^4$ 1/mol și $\gamma = 1,36$. Valoarea pozitivă a constantei de atracție relevă faptul că, între particulele adsorbite pe suprafața electrodului, există o atracție reciprocă. Din ecuația: $B = (1/55,5) \cdot \exp(-\Delta G/RT)$ [13] s-a calculat energia liberă de adsorbție (ΔG). Pentru ΔG a fost găsită valoarea -35,98 kJ/mol, valoare caracteristică proceselor de electrod însoțite de adsorbție.

În vederea stabilirii selectivității metodei s-a studiat interferența diferiților cationi. Ionii de Cu (II) și de Bi(III) provoacă interferențe considerabile, micșorând intensitatea curentului maxim de peak. Prezența în soluția de analiză a ionilor de Zn(II), Ni(II), Fe(III), V(V), U(VI), precum și a ionilor pământurilor rare în cantități echimolare este însoțită de o creștere a intensității curentului maxim de peak. Prezența în soluție a substanțelor tensioactive, cum ar fi dodecilsulfatul de sodiu (3 mg/l), tritonul-100 (5 mg/l), interferează dozarea toriului care diminuează considerabil (50%) intensitatea curentului maxim de peak. Nu interferează la dozarea a 5 μg/l de toriu următorii ioni în cantități de: 15 μg/l Pb(II); 10 μg/l Cd(II); 40 μg/l Mn(II); 50 μg/l Al(III); 10 μg/l Cr(III); 10 μg/l Ti(IV); 15 μg/l Zr(IV).

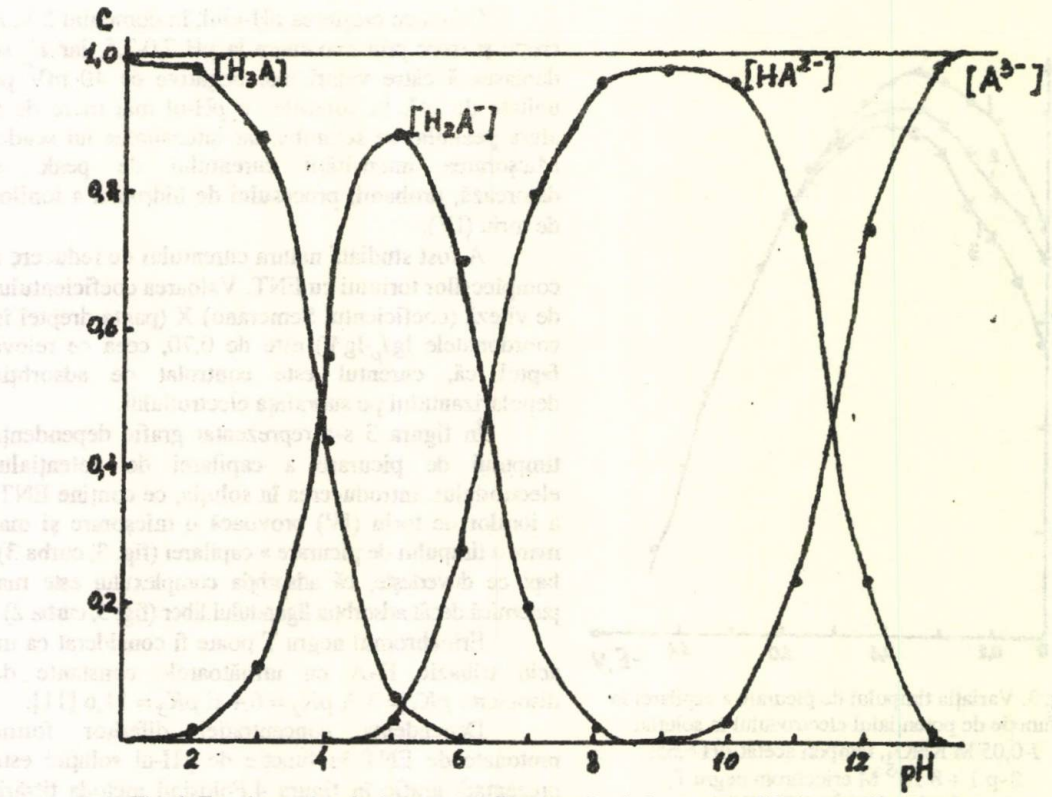


Fig. 4. Fracţiunea de eriochrom negru T prezentă sub forma unor diferite specii protonate

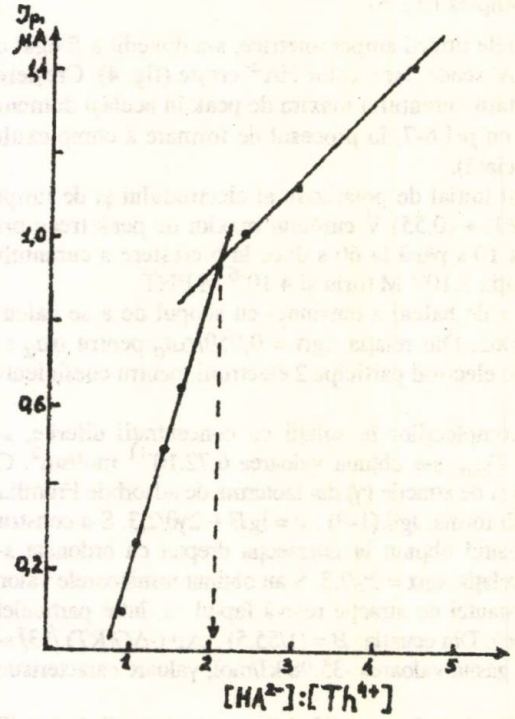


Fig. 5. Curba de titrare amperometrică pentru sistemul Th(IV)- eriochrom negru T în soluţia 0,05 M KNO_3 + 2.10^{-6} M Th (IV), tampon acetat *p*H 6,60 (condiţiile fig. 1)

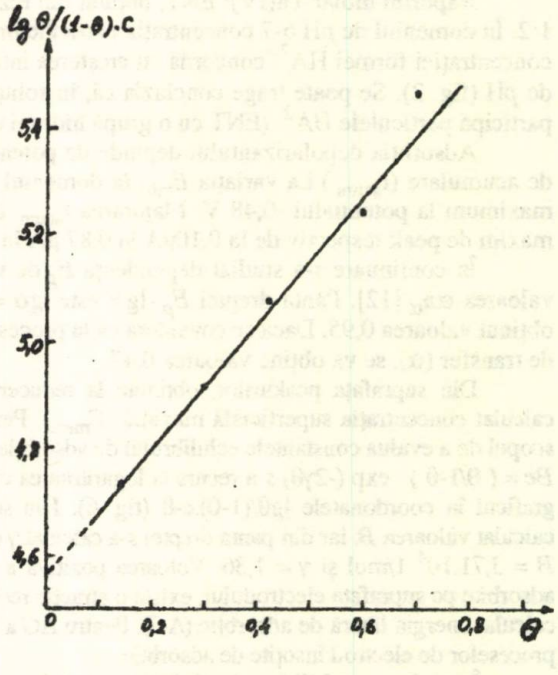


Fig. 6. Izoterma de adsorbţie a complecşilor Th(IV) cu eriochromul negru T pe electrodul de mercur

Dependenţa lineară între curentul maxim de peak şi concentraţia toriului în soluţie se menţine în domeniul 2.10^{-8} - 4.10^{-7} M ($t_{acum.}$ = 60 s). Limita de detecţie a metodei este $5 \cdot 10^{-9}$M toriu.

În tabelul 1 sunt prezenatte rezultatele dozării toriului în soluţii sintetice.

Tabelul 1

DETERMINAREA TORIULUI ÎN SOLUȚII SINTETICE (n=5; P=95%)

Nr. probei	Luat Th, μg/l	Găsit Th, μg/l	S_x
1	9,8	8,9	0,18
2	15,0	14,2	0,11
3	19,8	19,1	0,09

Tabelul 2

DETERMINAREA TORIULUI ÎN APĂ DE RÂU (n=5; P=95%)

Nr. probei	Găsit Th, μg/l	S_x
1	18,6	0,13
2	27,8	0,08
3	13,9	0,16

Determinarea toriului în apa de râu

Proba de apă se acidulează cu HCl (pH 1-2) și se filtrează. Se evaporă 50-100 ml apă pe baie de nisip până la săruri umede. Reziduul se tratează cu 25 ml HCl 5 M. Se extrage Fe(III) cu acetat de etil. Soluția se transferă într-o pâlnie de separare de 250 ml și se adaugă 40 ml acetat de etil. Amestecul se agită energic câteva minute. Se separă faza apoasă și se repetă extracția cu 20 ml acetat de etil. Se unesc fazele organice de la prima și de la a doua extracție, se adaugă 5 ml HCl 5 M și se spală faza organică. Soluția de HCl se adaugă la faza apoasă.

Uraniul (VI) se extrage cu amestec de tributilfosfatbenzen (3:7) [14]. La soluția din care s-a extras Fe (III) se adaugă 50 ml amestec tributilfosfatbenzen (3:7) și se agită energic câteva minute. Se separă faza apoasă. Se repetă extracția de două ori. Soluția apoasă se spală cu 10 ml benzen.

Separarea toriului de ionii pământurilor rare, precum și de ionii altor elemente, ce interferează dozării, se efectuează prin precipitare cu soluția de 3% urotropină [15]. Soluția de analizat se neutralizează cu NH_4OH până la pH-ul 4-5, se adaugă 5 g NH_4Cl și se încălzește până la 40-50°C. Se adaugă lent, sub agitare, soluția 3% urotropină în exces. În precipitat, pe lângă $Th(OH)_4$, pot să se afle și hidroxizii de titan (IV), zirconiu (IV) și parțial crom (III). După coagularea precipitatului soluția se filtrează. Filtrul se spală de câteva ori cu soluție de 5% NH_4Cl caldă. precipitatul se dizolvă pe filtru în 1-2 ml HNO_3 2 M fierbinte și se spală de două ori cu apă bidistilată caldă. Se repetă precipitarea toriului de două ori. Soluția obținută, după dizolvarea precipitatului, se transferă într-un balon de 25 ml și se completează la semn cu apă bidistilată; 1 ml din soluția obținută se transferă într-un balon de 25 ml, se adaugă 0,5 ml soluție 2,5 M KNO_3 + 1 ml soluție 5.10^{-4} M eriochrom negru T + soluție tampon. Se stabilește pH-ul soluției 7,20. Soluția din balon se completează la semn cu soluție tampon și se transferă în celula polarografică. Se barbotează azot timp de 10 min. Înregistrarea voltamogramei se va efectua în următorul regim de lucru al oscilopolarografului: viteza de baleiaj a tensiunii 0,5 V/s, potențialul inițial (și de acumulare) -0,48 V, timpul de acumulare 60 s, agitarea soluției. Dozarea toriului se efectuează după metoda adaosurilor.

În tabelul 2 se prezintă rezultatele obținute la determinarea toriului în probe de apă de râu.

Bibliografie

1. KALVODA, R. și KOPANICA, M., Pure and Appl. Chem., **61**, nr. 1, 1989, p. 97
2. BERG, C.M.G., Analist, **114**, nr. 12, 1989, p. 1527
3. MEREANU, V.T. și VATAMAN, I.I., Zh. Anal. Kim., **45**, nr. 8, 1990, p. 1597
4. MEREANU, V.T., Bul. Acad. Șt. RM, Șt. biolog. și chim., nr. 3, 1992, p. 55
5. WANG, J. și ZADEI, J.M., Anal. Chem. Acta, **188**, 1986, p. 187
6. CHEN, Q. și WEI, R., Tunțzi sinădao, J. Tongji Univ. (Chin.), **15**, nr. 3, 1987, p. 355
7. KEGIN, Z. și KUI, L., Fresenius J. Anal. Chem., **334**, nr. 7, 1989, p. 629
8. TURNHAM, D.S., J. Electroanal. Chem., **7**, nr. 3. 1964, p. 211
9. WANG, J., Phys. Test. Chem. Anal. (Chin.), **26**, nr. 6, 1990, p. 327
10. FLORENCE, T.M. și BELEW, W.L., J. Electroanal. Chem., **21**, nr. 1, 1969, p. 157
11. BIȘOP, E., Indicatori, M., Mir, 1976, p. 382
12. DEGRAND, C. și LAVIRON, E., Bull. Soc. Chem. France, nr. 7, 1970, p. 1637
13. DAMASKIN, B.B., PETRII, O.A. și BATRACOV, B.B., Adsorbția compușilor organici la electrod, M., Nauca, 1968, p. 62
14. ISHII, D. și TAKEUCHI, T., Japan Analyst, **10**, 1961, p. 1125
15. RIABCICOV, D.I. și GOLBRAIH, E.C., Chimia analitică a toriului, M., AȘ URSS, 1960, p. 96

Intrat în redacție: 16 III 1993

ION GĂNESCU
LIVIU CHIRIGIU

Noi metode de determinare a Brofimenului cu anioni complecşi ai Cr (III)

C.Z.: 545 : 615. 72

Some volumetric and spectrometric methods for the determination of Brofimen as Brofimen $H[Cr(NCS)_4\ (amine)_2]$ (amine=aniline, benzilamine, imidazole, benztriazole etc.) have been described. The results were evaluated in a statistical way. The method accuracy is influenced by the nature of the "amine"-ligand.

Brofimenul (clorhidratul de bromhexină) este un medicament care diminuează polimerizarea mucopolizaharidelor, scăzând astfel viscozitatea secreţiei bronşice. El fluidizează secreţia bronşică şi favorizează expectoraţia. Acest medicament este indicat în bronşitele acute, astmul bronşic şi bronhopneumopatii. Clorhidratul de bromhexină este un produs solid cristalin, solubil în apă şi se administrează sub formă de soluţie (0,2 g) produs activ, alături de 0,1 g acid tartric, 0,07 g nipagin, 0,03 g nipasol şi apă până la 100 g.

Brofimenul se administează şi sub formă de comprimate, ce conţin 0,008 g clorhidrat de bromhexină. Principiul activ despre care s-a amintit are următoarea structură chimică (fig. 1)

Pentru determinarea cantitativă a Brofimenului, Farmacopeea Română ed. a X-a, pag. 165 din 1993 [1] indică o metodă volumetrică în mediu neapos: 0,3 g clorhidrat de bromhexină se dizolvă într-un amestec format din 20 ml acid acetic anhidru, 5 ml anhidridă acetică şi 10 ml acetat de mercur în acid acetic anhidru în prezenţă de cristal violet. Se titrează cu $HClO_4$ 0,1 molar în acid acetic anhidru până la culoarea albastră. La 1 ml $HClO_4$ 0,1 molar în acid acetic anhidru corespunde o masă de 0,04126 g $C_{14}H_{21}N_2Br_2Cl$.

S-a observat că sarea Reinecke $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ [2] ca şi combinaţiile analoage acesteia de tipul $NH_4[Cr(NCS)_4\ (amină)_2]$ unde amina poate fi: anilină, benzilamină, imidazol, benztriazol etc., precipită cu clorhidratul de bromhexină sub forma unui complex prin asociere ionică de tipul: Brofimen $H[Cr(NCS)_4\ (amină)_2]$ [3-5]. Complexul format este roşu-violaceu, greu solubil în apă, dar uşor solubil în alcool absolut, acetonă, D. M. F., D.M.S. etc. rezultând combinaţii colorate în roşu-violet, fapt ce permite determinarea Brofimenului pe cale spectrometrică.

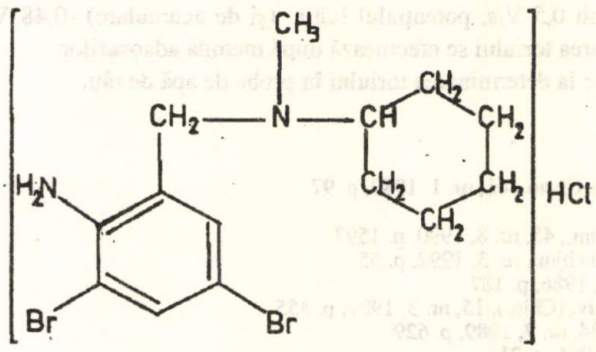


Fig. 1. Structura chimică a clorhidratului de bromhexină

Prof. dr. ION GĂNESCUşi chim. LIVIU CHIRIGIU, Universitatea din Craiova, Facultatea de Ştiinţe

Tabelul 1.

NOI TIOCIANATO-COMPLECȘI AI CROMULUI (III) CU BROFIMENUL

Nr. ctr.	Felul combinației	Masa moleculară	Randament, %	Caracterizarea microscopică	Analiza, %		
					calculat		găsit
1.	Brofimen $H[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$	695,50	97	lamele subțiri roșii violacee	Cr	7,47	7,41
					S	18,43	18,33
					N	16,10	16,00
2.	Brofimen $H[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$	847,66	99	prisme scurte roșii violacee	Cr	6,13	6,08
					S	15,12	15,00
					N	13,21	13,14
3.	Brofimen $H[Cr(NCS)_4(p\text{-toluidin})_2]$	875,66	96	plăci neuniforme roșii violacee	Cr	5,93	5,91
					S	14,64	14,58
					N	12,79	12,71
4.	Brofimen $H[Cr(NCS)_4(Imidazol)_2]$	797,66	98	dendrite roșii violacee	Cr	6,52	6,50
					S	16,07	15,97
					N	17,55	17,48
5.	Brofimen $H[Cr(NCS)_4(Py)_2]$	819,60	96	agregate microcristaline roșii violacee	Cr	6,35	6,32
					S	15,64	15,58
					N	13,66	13,51
6.	Brofimen $H[Cr(NCS)_4(Et_2PhP)_2]$	993,88	94	lamele subțiri roșii violacee	Cr	5,23	5,20
					S	12,90	12,81
					N	8,45	8,33

Partea experimentală

Combinațiile analoage sării lui Reinecke au fost obținute prin metoda Gănescu [6,7], în urma unor reacții de substituție din $K_3[Cr(NCS)_6]$ anhidru și aminele menționate, fără utilizarea vreunui solvent.

Pentru sinteza unor săruri noi de tipul Brofimen $H[Cr(NCS)_4$ (amină)$_2]$ caracterizate și analizate în tabelul 1, s-au folosit 10 mmoli Brofimen HCl în 100 ml soluție care s-au tratat cu un exces de reactiv 2-2,5% în soluție hidroalcoolică. Combinațiile obținute de culoare roșie-violacee se filtrează la vid, se spală cu apă până ce filtratul curge incolor, apoi se lasă să se usuce la aer.

Determinarea oxidimetrică a Brofimenului

Determinarea volumetrică indirectă a Brofimenului (clorhidratul de bromhexină) devine posibilă dacă acesta se precipită cu un anion simplu sau complex, care, fiind reducător, se poate oxida cu $KMnO_4$, $KBrO_3$ sau KIO_3 după o stoichiometrie cunoscută și reproductibilă în condiții de lucru nu prea pretențioase.

C. Liteanu și V. Rusu au determinat pe cale indirectă (oxidimetrică) o serie de cationi după precipitare sub formă de $[Me^{II}Py_4](NCS)_2$ unde $Me^{II} = Co^{2+}$ și Ni^{2+} și respectiv $[Me^{II}Py_2](NCS)_2$ unde $Me^{II} = Cu^{2+}$, Cd^{2+}, Mn^{2+} etc. [8].

Anionii complecși ai Cr (III) de tipul $[Cr(NCS)_4$ (amină)$_2]^-$, care conțin grupări NCS^- reducătoare față de $KMnO_4$, prezintă unele avantaje și anume:

- formează complecși greu solubili;
- stoichiometria reacției de titrare este foarte avantajoasă, întrucât pentru un mol NCS^- se consumă 6 echivalenți-gram de $KMnO_4$:

$$NCS^- - 6e^- + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 7H^+$$

respectiv:

$$5NCS^- + 6KMnO_4 + 13H^+ \rightarrow 6Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 5HCN + 4H_2O$$

Reacţia de titrare cu KIO_3 este următoarea:

$$2NCS^- + 3IO_3^- + 4H^+ \rightarrow 2SO_4^{2-} + 3I^+ + 2HCN + H_2O$$

În decursul determinărilor efectuate s-a căutat ca la sfârşitul titrării concentraţia HCl să rămână de aproximativ 1,7-2 N. Pentru aceasta se impune ca volumul de HCl concentrat cu $\rho = 1,19$ g/cm^3 necesar unei probe să se calculeze cu ajutorul relaţiei:

$$V_{HCl} = \frac{1,7\,(V_{iniţial} + V_{KMnO})}{10,4}$$

Se ştie că HCl concentrat cu $\rho = 1,19$ g/cm^3 este de concentraţie 12,1 N. Dar determinarea permanganometrică a SCN^- se realizează în prezenţă de ICI şi CCl_4 [9], pentru indicarea punctului de echivalenţă. La echivalenţă are loc decolorarea soluţiei violete de iod în CCl_4 şi colorarea concomitentă a soluţiei apoase în violet, datorită excesului de permanganat.

În acest caz indicarea sfârşitului titrării are loc cu punct final extras şi fără consum de reactiv, deoarece au loc următoarele reacţii:

$$NCS^- + 6I^+ + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + HCN + 3I_2 + 7H^+ \quad (1)$$

$$5I_2 + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 10I^+ + 2Mn^{2+} + 8H_2O \quad (2)$$

$$5NCS^- + 6MnO_4^- + 13H^+ \rightarrow 6Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 5HCN + 4H_2O$$

În urma reacţiei (1) apare I_2 care colorează stratul de CCl_4 în violet, iar în urma reacţiei (2) se produce decolorarea stratului organic (CCl_4), deci virajul indicatorului, adică al iodului, dar fără un consum suplimentar de reactiv ($KMnO_4$, 0,1 N). În concluzie, sfârşitul titrării se realizează cu ajutorul unui dublu viraj dintre care unul este cu punct final extras.

În această lucrare s-a realizat determinarea permanganometrică şi iodatometrică a Brofimenului după precipitare cu anioni complecşi ai Cr (III) de tip tetratiocianato-diamino-cromaţilor.

Modul de lucru pentru determinarea indirectă a acestui medicament pe cale oxidimetrică

Probele de analizat, ce conţin 2-15 mg clorhidrat de bromhexin, se precipită cu soluţie hidroalcoolică 3% reactiv. Precipitatul format se filtrează la trompa de vid folosind o pâlnie Büchner cu diametrul de 5 cm şi se spală de trei-patru ori cu câte 10 ml apă, timp în care filtratul curge incolor.

După spălare se trece precipitatul într-un pahar Berzelius de 500 ml prin spălarea pâlniei cu 10 ml NaOH 5% şi 10 ml H_2O (acesta constituind volumul iniţial din relaţia lui V_{HCl}). Se fierbe paharul pe sită la bec până la apariţia Cr $(OH)_3$ verde. Se răceşte paharul şi apoi se adaugă cantitatea de HCl concentrat calculată după relaţia de mai sus. Se stropesc pereţii paharului cu apă distilată (circa 20 ml), se adaugă 10 ml CCl_4 şi 10 picături ICI. Se agită paharul şi apoi se titrează cu $KMnO_4$ 0,1 N sau KIO_3 0,1 N sub agitare continuă până ce stratul neapos de CCl_4 violet se decolorează. 1 ml $KMnO_4$ 0,1 N este echivalent cu 1,567 mg Brofimen ($C_{14}H_{20}N_2Br_2$) bază liberă. Reacţiile care au loc la titrare sunt următoarele:

$$5NCS^- + 6MnO_4^- + 13H^+ \rightarrow 6Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 5HCN + 4H_2O$$

$$2NCS^- + 3IO_3^- + 4H^+ \rightarrow 2SO_4^{2-} + 3I^+ + 2HCN + H_2O$$

Din datele tabelelor 2 şi 3, prelucrate statistic prin metoda Jouden [10], reiese că metoda oxidimetrică elaborată de autori nu este afectată de erori sistematice, este reproductibilă, rapidă şi suficient de exactă faţă de alte metode descrise în literatură, motiv pentru care se recomandă laboratoarelor care se ocupă cu controlul medicamentelor.

Determinarea spectrometrică a Brofimenului sub formă de Brofimen H[Cr (NCS)$_4$ (Benztriazol)$_2$]

2-15 ml soluţie de clorhidrat de bromhexin se precipită cu un mic exces de reactiv sub formă de Brofimen H[Cr (NCS)$_4$ (Benztriazol)$_2$].

După o şedere de 10-15 min. se filtrează printr-un creuzet filtrant G_4, se spală de 2-3 ori cu câte 10 ml apă, timp în care filtratul curge incolor. După spălare se dizolvă precipitatul în acetonă. Soluţia roşie-violacee se aduce într-un balon cotat de 25 ml şi se completează cu acetonă până la semn. Se fotometrează la un aparat Spekol Karl Zeiss Jena la 535-540 nm. Absorbantele citite urmează legea Lambert-Beer în domeniul de concentraţie 4.6×10^{-5} - 46×10^{-5} g/ml. Coeficientul molar de extincţie $\varepsilon = 6575$ mol^{-1} cm^2. Dependenţa dintre absorbanţa (A) şi concentraţia Brofimenului (mg x) sunt prezentate în figura 2.

Tabelul 2

DETERMINAREA INDIRECTĂ A BROFIMENULUI PE CALE PERMANGANOMETRICĂ SUB FORMĂ DE BROFIMEN H[Cr $(NCS)_4$ $(Anilin)_2$] (A) RESPECTIV BROFIMEN H[Cr $(NCS)_4$ $(Benztriazol)_2$] (B)

Forma de determinare						
(A)				(B)		
Brofimen		Eroare,		Brofimen	Eroare,	
luat, mg	găsit, mg	mg	%	găsit, mg	mg	%
1,46	1,47	+0,01	0,68	1,45	-0,01	0,68
2,92	2,93	+0,01	0,34	2,94	-0,02	0,68
5,84	5,83	-0,01	0,17	5,82	-0,02	0,34
8,76	8,75	-0,01	0,11	8,77	+0,01	0,11
11,68	11,66	-0,02	0,17	11,69	+0,01	0,08
14,60	14,62	+0,02	0,13	14,58	-0,02	0,13
(A) $X = 8,7588$ $S^2 = 3,6 \cdot 10^{-4}$ $S = 1,92 \cdot 10^{-2}$ $t_a = 0,0073$ $t_b = 0,1223$ $t_{n-1,\alpha} = 2,26$ $\alpha = 95\%$				(B) $X = 8,7542$ $S^2 = 5,8 \cdot 10^{-4}$ $S = 2,3 \cdot 10^{-2}$ $t_a = 0,5707$ $t_b = 1,0982$ $t_{n-1,\alpha} = 2,26$ $\alpha = 95\%$		

Tabelul 3

DETERMINAREA INDIRECTĂ A BROFIMENULUI PE CALE IODOMETRICĂ SUB FORMĂ DE BROFIMEN H[Cr $(NCS)_4$ $(Anilin)_2$] (A) RESPECTIV BROFIMEN H[Cr $(NCS)_4$ $(Benztriazol)_2$] (B)

Forma de determinare						
(A)				(B)		
Brofimen		Eroare,		Brofimen	Eroare,	
luat, mg	găsit, mg	mg	%	găsit, mg	mg	%
1,46	1,45	-0,01	0,68	1,45	+0,01	0,68
2,92	2,91	-0,01	0,34	2,93	+0,01	0,34
5,84	5,85	+0,01	0,17	5,82	-0,02	0,34
8,76	8,78	+0,02	0,22	8,75	-0,01	0,11
11,68	11,67	-0,01	0,85	11,70	+0,02	0,17
14,60	14,62	+0,03	0,20	14,64	+0,04	0,27
(A) $X = 8,7589$ $S^2 = 8,3 \cdot 10^{-4}$ $S = 2,8 \cdot 10^{-2}$ $t_a = 0,6338$ $t_b = 0,9190$ $t_{n-1,\alpha} = 2,26$ $\alpha = 95\%$				(B) $X = 8,7533$ $S^2 = 5,8 \cdot 10^{-2}$ $S = 7,6 \cdot 10^{-1}$ $t_a = 0,1155$ $t_b = 0,1423$ $t_{n-1,\alpha} = 2,26$ $\alpha = 95\%$		

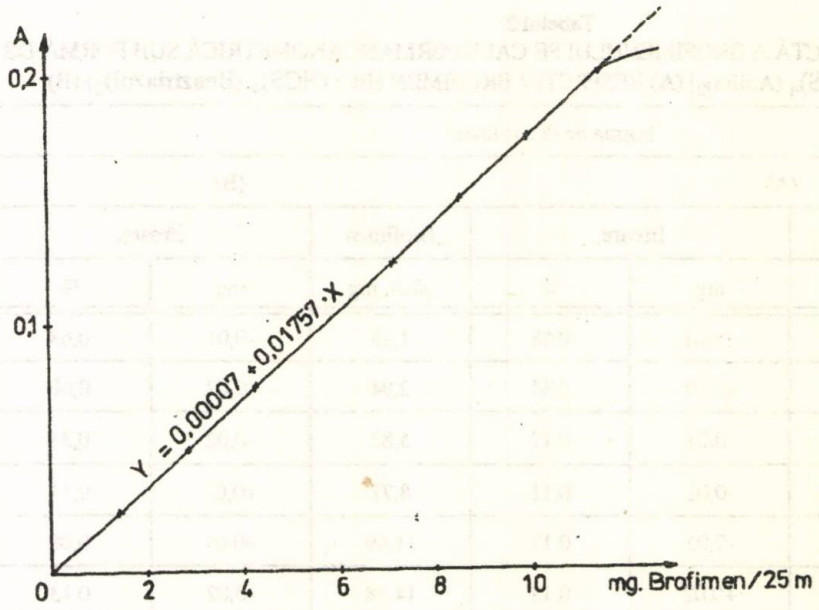


Fig. 2. Determinarea spectrometrică a Brofimenului sub formă de Brofimen H[Cr (NCS)$_4$ (Benztriazol)$_2$] (B)

Pentru a estima dispersia rezultatelor obţinute pe cale spectrometrică s-a calculat statistic ecuaţia celei mai posibile drepte cu ajutorul relaţiei:

$$Y = A_0 + A_1 X$$

unde Y este absorbanţa probelor, iar X = concentraţia Brofimenului [10].

$$A_0 = \frac{\sum X^2 \sum Y - \sum X \sum XY}{n\sum X^2 - (\sum X)^2}$$

$$A_0 = \frac{n\sum XY - \sum X \sum Y}{n\sum X^2 - (\sum X)^2}$$

de unde rezultă:

$$\text{mg Brofimen} = \frac{Y - A_0}{A_1} = \frac{Y - 0,000075395}{0,017573208}$$

Folosind modul de lucru menţionat [11] s-a trecut la determinarea Brofimenului din comprimate (1 comprimat = 0,008 g Brofimen). Pentru aceasta se determină mai întâi greutatea a 10 comprimate prin cântărire la balanţa analitică. Acestea se pulverizează într-un mojar, iar din pulberea obţinută se cântăresc "a" grame (care reprezintă greutatea medie a unui comprimat). Pulberea cântărită se aduce într-o capsulă de porţelan (sau balon cu dop rodat) peste care se pun 10-15 ml apă şi se agită timp de 15-20 min. Se filtrează conţinutul capsulei (sau al balonului cu dop rodat) într-un balon cotat de 100 ml, spălând capsula sau balonul de câteva ori cu apă şi aducând de fiecare dată totul în balonul cotat. Se completează apoi balonul cotat cu apă până la semn.

Pentru determinarea substanţei active (a Brofimenului) se iau din balonul cotat 10 ml într-un pahar Berzelius de 50 ml şi se precipită cu reactivul utilizat de autori. Se filtreză precipitatul printr-un creuzet G_4, se spală de două-trei ori cu apă distilată, apoi se dizolvă în acetonă. Soluţia roşie-violacee se aduce la balon cotat de 25 ml şi se completează cu acetonă până la semn. Se citeşte absorbanţa la λ = 540 nm, iar cu ajutorul curbei de calibrare din figura 2 se determină cantitatea de clorhidrat de bromhexin (Brofimen) dintr-un comprimat. Această cantitate variază între 0,0079 şi 0,0082 g substanţă activă/comprimat [12].

Concluzii

1. S-au obţinut un număr de 6 săruri complexe noi ale clorhidratului de bromhexin de tipul Brofimen H[Cr (NCS)$_4$ (amină)$_2$];

2. S-au elaborat metode noi (oxidimetrice şi spectrometrice) pentru determinarea Brofimenului sub forma menţionată mai sus;

3. Prelucrarea statistică a rezultatelor prin cele două metode menţionate a relevat faptul că prin utilizarea anionilor complecşi ai Cr (III) de tipul tetracidodiaminic, rezultatele nu sunt afectate de erori sistematice, sunt suficient de exacte, motiv pentru care se pot aplica în orice laborator de analiză şi control al medicamentelor.

Bibliografie

1. *** Farmacopeea Română, ed. a X-a, 1993, p. 165
2. REINECKE, A., Liebigs Ann. Chem., **126**, 1863, p. 114
3. RIPAN, R., GĂNESCU, I. şi VÀRHELYI, CS., Z. Anorg. Chem., **357**, 1968, p. 140
4. VÀRHELYI, CS. şi GĂNESCU, I., Monatsh., **98**, 1967, p. 472
5. GĂNESCU I., POPESCU, A. şi MOISE, M., Farmacia (Bucureşti), **11**, 1970, p. 63
6. GĂNESCU, I., Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem., **12**, 1967, p. 103
7. GĂNESCU, I., VÀRHELYI, CS. şi OPRESCU, D., J. Inorg. Nucl. Chem., **37**, 1957, p. 328
8. LITEANU, C. şi RUSU, V., Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem., **10**, 1065, p. 99
9. DESMUCH, G. şi JOSIH, M., Z. Analyt. Chem., **142**, 1969, p. 275
10. JOUDEN, W., Statistical Metode for Chemists, John Wiley & sons Inc. New York, 1955, p. 40
11. MORAIT, G., TURCULEŢ, V. şi PETRONIU, L., Farmacia (Bucureşti), **36**, 1988, p. 85
12. GĂNESCU, I., CHIRIGIU, L. şi MUREŞEANU, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **45**, nr. 4, 1994, p. 323

Intrat în redacţie: 20 XII 1994

Facultatea de Chimie Industrială din Universitatea *Politehnica* Bucureşti organizează:

CONFERINŢA DE CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ
Bucureşti, 20 - 21 octombrie 1995

Secţiile conferinţei: Chimie anorganică; Chimie organică şi biochimie; Chimie fizică; Chimie analitică şi control de calitate; Inginerie chimică şi biochimică; Tehnologie chimică anorganică; Protecţia mediului; Ştiinţa şi ingineria materialelor oxidice; Tehnologie chimică organică, coloranţi, petrochimie şi carbochimie; Chimia şi tehnologia compuşilor macromoleculari; Procese electrochimice şi coroziune

Confirmarea participării şi trimiterea rezumatului : 15 martie 1995

Recomandări referitoare la modul de redactare a rezumatului şi alte relaţii se pot obţine de la Facultatea de Chimie Industrială, domnul conf. dr. ing. ROMULUS DIMA, tel. 650 32 89/110 fax 311 17 96 sau 650 31 06, str.Polizu nr.1, of. poştal 12 cod 78 126, Bucureşti, sector 1

VASILE A. ILIE
CONSTANTIN PĂTROESCU
VICTOR DAVID
FLORICA DOROFTEI

Separarea şi determinarea unor cationi din grupa metalelor tranziţionale şi a metalelor platinice sub formă de complecşi interni cu mercaptobenztiazolul prin cromatografia de lichide

C.Z.: 545. 844

This paper presents a method to separate and determine some cations from the transition metals and platinum metals group, as internal complexes with mercaptobenzothiazole, by reverse phase high performance liquid chromatography. An advantage of this method is, among others, that it permits to determine the ionic form of the metal in the analyzed sample. The mercaptobenzothiazole metallic complexes detection limit ranging 0.1 ppb (ng/ml) for platinum and 0.7 ppb for palladium was obtained. The complexes can be quantitatively extracted in chloroform, thus making possible the cations determination in various aqueous medium.

Metoda de analiză utilizată în mod curent pentru determinarea metalelor este spectrometria de absorbţie atomică. Această metodă, ca şi alte tehnici utilizate în acest scop (difracţia de raze X, spectroscopia fotoelectrică şi de fluorescenţă de raze X, spectrometria de masă cu scânteie, spectroscopia de fluorescenţă atomică, voltametria de striping anodic, polarografia în puls, spectrometria de emisie cu plasma cuplată inductiv), duc la obţinerea unui semnal care se referă la calitatea sau masa totală a metalului, fără să spună nimic despre forma ionică sub care un metal dat există în proba analizată.

Din acest punct de vedere trebuie subliniat faptul că unele metale pot exista sub formă zerovalentă, deci neionice, nelegate, adsorbite sau chelatizate, dar altele pot exista sub una sau mai multe forme ionice care sunt determinate de tipul probei, *p*H, tărie ionică etc.

În ultimul timp a început să se înţeleagă faptul că fiecare specie metalică poate avea proprietăţi cu totul diferite ca acţiune toxicologică, biologică sau medicală, astfel că determinarea formei ionice a acestora este extrem de importantă. Problema poate găsi o rezolvare corespunzătoare prin aplicarea cromatografiei de lichide de înaltă performanţă, utilizând sisteme faze staţionare-faze mobile adecvate şi sisteme de detecţie universale sau selective.

Un număr mare de separări ale ionilor metalici prin cromatografie lichid-solid sau prin cromatografie de lichide în fază inversă s-au realizat folosind proprietatea acestora de a forma complecşi interni cu diferiţi reactivi organici.

Printre reactivii organici utilizaţi ca agenţi de complexare se menţionează: N,N'-etilendisalicilaldimina, ditizona, ditiocarbamaţi, 1,10 fenantrolina [1-6]. Aceşti liganzi formează combinaţii chelate care absorb în doemniul UV-vizibil cu mulţi cationi metalici (As, Hg, Pb, Sn, Co, Cr, Fe, Ir, Rh, Ru, Be, Al, Zn, Zr, Ni, Pd şi alţii).

În această lucrare se efectuează un studiu asupra posibilităţii separării şi determinării unor cationi din grupa metalelor tranziţionale (Pb, Cu, Hg) şi a unor cationi din grupa metalelor platinice (Au, Pd, Pt) sub formă de complecşi interni cu mercaptobenztiazolul prin metoda cromatografiei de lichide de înaltă performanţă.

Dr. chim. VASILE A. ILIE, prof. dr. chim. CONSTANTIN PĂTROESCU, chim. VICTOR DAVID şi chim. FLORICA DOROFTEI, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie

Partea experimentală

Aparatura

S-a lucrat cu un cromatograf de lichide Hewlett-Packard model 1084-A prevăzut cu un detector cu lungime de undă variabilă model 79842 A şi dispozitiv de introducere automată a probelor.

Detectorul permite alegerea unei lungimi de undă cuprinsă între 190-550 nm.

Determinarea timpilor de reţinere şi a ariei picurilor este efectuată automat cu ajutorul unui integrator Hewlett-Packard model 79850 A, ce utilizează hârtie termosensibilă.

Coloana cromatografică poate fi termostatată între 25°C-100°C cu o precizie de ±0,1°C.

Spectrele în domeniul 200-350 nm au fost înregistrate cu un spectrofotometru Specord UV-VIS cu o cuvă de cuarţ de 1 cm.

Coloana cromatografică

A fost confecţionată din oţel inoxidabil având un diametru interior de 4,6 mm, un diametru exterior de 6,4 mm şi o lungime de 25 cm.

Umplutura coloanei a fost constituită din Lichrosorb RP-18 (Merck) cu diametrul mediu al particulelor de 10 µm.

Umplerea coloanei s-a efectuat prin metoda umplerii în suspensie, faza staţionară fiind reţinută în coloană prin intermediul a două frite metalice de 2 µm, fixate la capetele coloanei.

Instalaţia de umplere utilizată este formată dintr-o butelie cu aer comprimat, filtru, regulator de presiune, valvă, o pompă de amplificare Haskel, acţionată pneumatic, care poate dezvolta o presiune de 700 At., rezervorul cu solventul de umplere, rezervorul cu suspensia de fază staţionară şi coloana cromatografică, care are montată la capătul inferior o frită metalică cu diametrul de 2 µm.

Mediul de suspensie este format dintr-un amestec 1:1 (*v/v*) de *n*-heptan şi alcool izopropilic iar solventul de umplere a fost *n*-heptanul la o presiune de 550 At.

Umplutura a fost uscată iniţial în etuvă, la temperatura de 80°C, timp de 2 h.

Atât suspensia cu umplutură, cât şi solventul de umplere au fost degazate cu o baie ultrasonică Bransonic model 2000, timp de 5 min. Înainte de utilizare coloana cromatografică a fost condiţionată prin spălare cu alcool etilic absolut (Reactivul Bucureşti).

Reactivi

Alcoolul metilic, acetonitrilul şi tetrahidrofuranul încercaţi ca solvenţi sau faze mobile pentru mercaptobenztiazol şi pentru complecşii acestuia cu Pb, Cu, Hg, Au, Pd, Pt au fost de puritate cromatografică Lichrosolv Merck.

Mercaptobenztiazolul utilizat ca reactiv de complexare a fost dizolvat în proporţie de 5% în alcool etilic absolut (Reactivul).

Apa folosită ca fază mobilă împreună cu modificatorul organic a fost bidistilată.

Sulfatul de cupru $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, acetatul de plumb $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ clorura de mercur $HgCl_2$ au fost de puritate p.a. (Reactivul).

Acidul tetracloroauric $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ şi acidul hexacloroplatinic $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ au fost de puritate p.a. Merck.

Clorura de paladiu $PdCl_2$ a fost, de asemenea, de puritate p.a. Gröbler Co. iar mercaptobenztiazolul a fost de puritate p.a. Merck.

Prepararea complecşilor interni ai Pb, Cu, Hg, Au, Pd, Pt cu mercaptobenztiazolul s-a făcut după indicaţiile date în [7-9].

Rezultate şi discuţii

În figura 1 sunt prezentate spectrele în domeniul ultraviolet al spectrului (200-350 nm) pentru reactiv şi complecşii interni ai mercaptobenztiazolului cu cationii metalici.

Spectrele au fost obţinute pentru următoarele concentraţii exprimate în g% pentru reactivi şi complecşi: mercaptobenztiazol 1×10^{-4}; Cu $2,5 \times 10^{-4}$; Pb 1×10^{-3}; Hg 2×10^{-3}; Pt 1×10^{-3}; Au 3×10^{-3}; Pd 4×10^{-3}. După cum se vede din figura 1 spectrele complecşilor cu plumb şi paladiu sunt asemănătoare, prezentând două maxime de absorbţie la lungimile de undă de 254, respectiv 363 nm.

De asemenea, spectrele complecşilor cu aur şi cupru sunt asemănătoare cu un maxim la 276 nm.

Complexul intern cu platină prezintă un maxim la 274 nm, iar cel cu mercur la 282 nm.

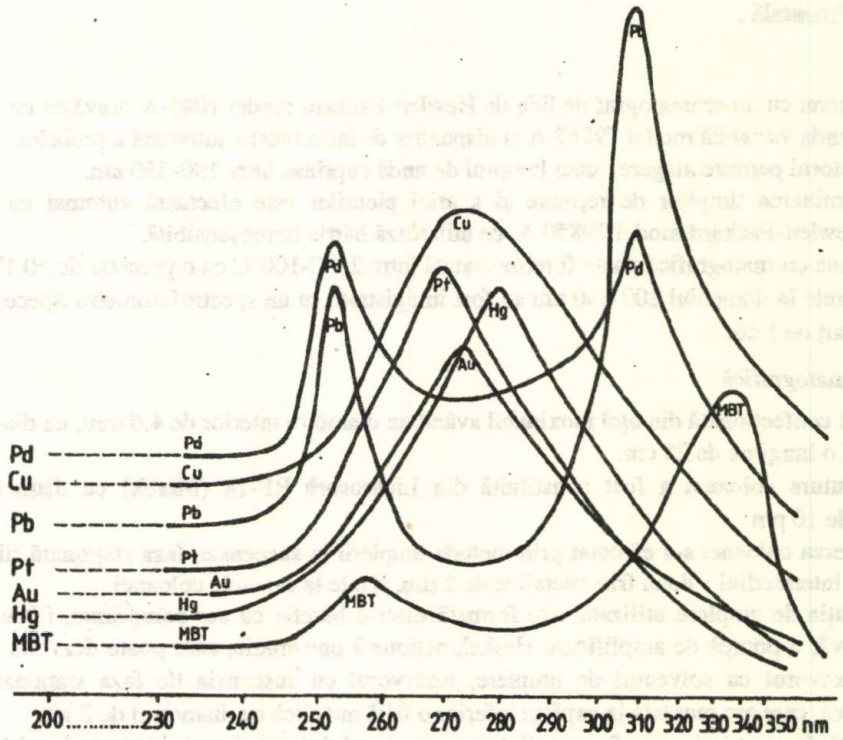


Fig. 1. Spectrul în domeniul UV (200-350 nm) al mercaptobenztiazolului şi al complecşilor interni cu Pb, Cu, Hg, Au, Pd şi Pt

Mercaptobenztiazolul prezintă două maxime de absorbţie la 252, respectiv la 285 nm.

Spectrele prezentate în figura 1 sunt utile deoarece permit alegerea lungimii de undă pentru atingerea unei sensibilităţi maxime.

Deoarece atât reactivul, cât şi complecşii interni prezintă absorbanţă şi la 254 nm, datele de reţinere cromatografice au fost determinate la această lungime de undă.

Probele de solubilitate atât pentru reactiv, cât şi pentru complecşi au fost efectuate în solvenţi curent folosiţi în cromatografia de lichide în faza inversă ca metanol, acetonitril şi tetrahidrofuran.

Dintre ei cel mai bun s-a dovedit a fi tetrahidrofuranul, astfel că acest solvent s-a folosit ca modificator organic în apă pentru determinarea datelor de reţinere.

În tabelul 1 sunt prezentate valorile factorilor de capacitate k' obţinute la diferite amestecuri tetrahidrofuran-apă şi un debit de 1 ml/min pentru complecşii interni cu mercaptobenztiazol formaţi de plumb, cupru şi mercur.

După cum se vede în tabelul 1 valorile factorilor de capacitate k' scad odată cu creşterea concentraţiei de modificator organic în apă. Dependenţa mărimii factorului de capacitate de concentraţia de tetrahidrofuran în apă este lineară (fig. 2).

Tabelul 1

VALORILE FACTORILOR DE CAPACITATE k' PENTRU COMPLECŞII MERCAPTOBENZTIAZOLULUI CU Pb, Cu, Hg LA DIFERITE CONCENTRAŢII (*v/v*) DE TETRAHIDROFURAN ÎN APĂ (debit 1 ml/min)

	THF/H_2O (*v/v*)			
	40/60	50/50	55/45	60/40
	k'			
plumb	3,10	2,2	1,65	1,05
cupru	5,70	4,00	3,05	2,25
mercur	8,10	5,10	4,35	2,85

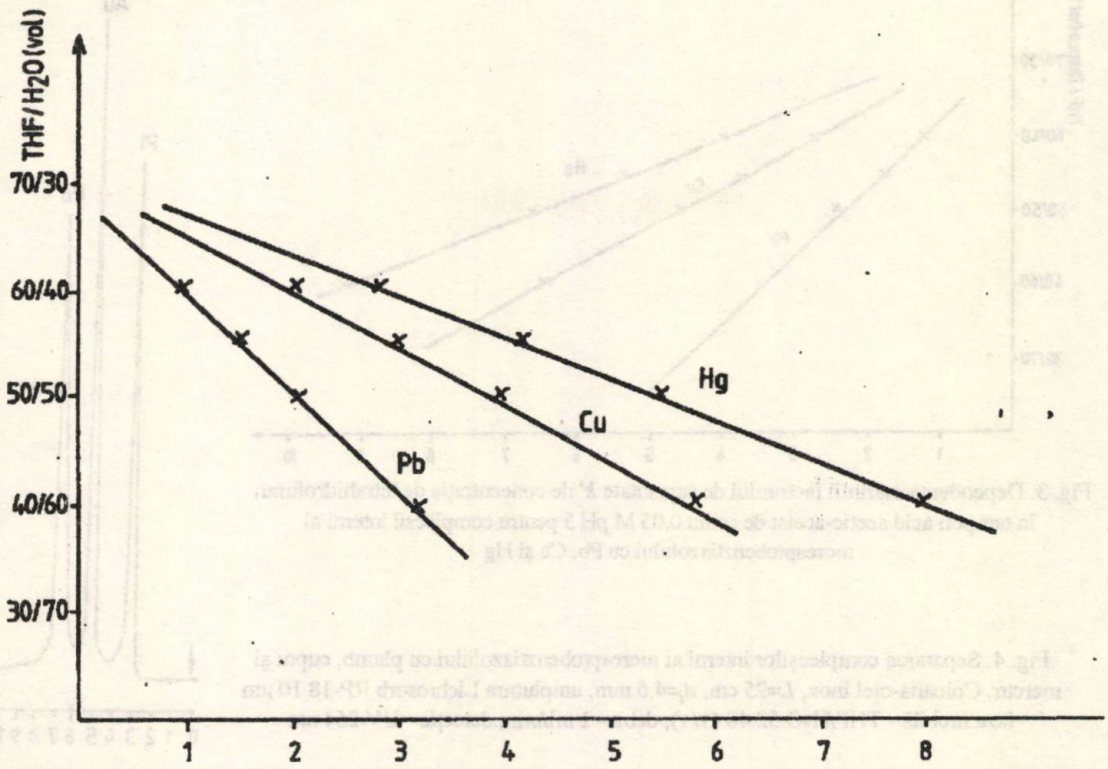


Fig. 2. Dependența mărimii factorului de capacitate k' de concentrația de tetrahidrofuran în apă pentru complecșii interni ai mercaptobenztiazolului cu Pb, Cu și Hg

Tabelul 2

VALORILE FACTORILOR DE CAPACITATE k' PENTRU COMPLECȘII MERCAPTOBENZTIAZOLULUI CU Pb, Cu, Hg, LA DIFERITE CONCENTRAȚII (*v/v*) DE TETRAHIDROFURAN ÎN TAMPON ACID ACETIC-ACETAT DE SODIU 0,05 M *p*H 5 (debit 1 ml/min)

	THF/Tampon acid acetic-acetat de sodiu 0,05M *p*H 5			
	40/60	50/50	55/45	60/40
	k'			
plumb	3,40	2,40	1,76	1,30
cupru	6,50	4,66	3,71	2,75
mercur	9,25	6,70	5,35	4,00

S-a studiat, de asemenea, influența *p*H-ului fazei mobile asupra comportării cromatografice a acestor complecși. Din acest punct de vedere se menționează instabilitatea acestor complecși în mediul bazic.

Comportarea cromatografică a complecșilor interni formați de mercaptobenztiazol cu plumb, cupru și mercur în mediul acid s-a studiat lucrând cu o soluție tampon de acid acetic-acetat de sodiu la o concentrație de 0,05 M de *p*H 5,0.

În tabelul 2 sunt prezentate valorile factorilor de capacitate k' pentru complecșii de plumb, cupru și mercur determinate la diferite amestecuri de trtrahidrofuran-amestec tampon acid acetic-acetat de sodiu (0,05 M) *p*H 5 la un debit de 1 ml/min.

Asemănător determinărilor în amestec tetrahidrofuran-apă valorile factorilor de capacitate în amestec tetrahidrofuran-tampon acid acetic-acetat de sodiu 0,05 M scad odată cu creșterea concentrației în tetrahidrofuran.

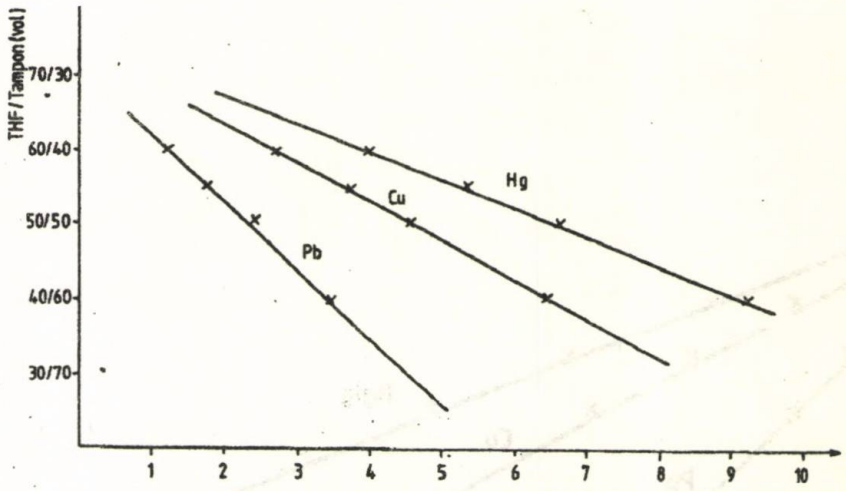


Fig. 3. Dependența mărimii factorului de capacitate k' de concentrația de tetrahidrofuran în tampon acid acetic-acetat de sodiu 0,05 M *p*H 5 pentru complecșii interni ai mercaptobenztiazolului cu Pb, Cu și Hg

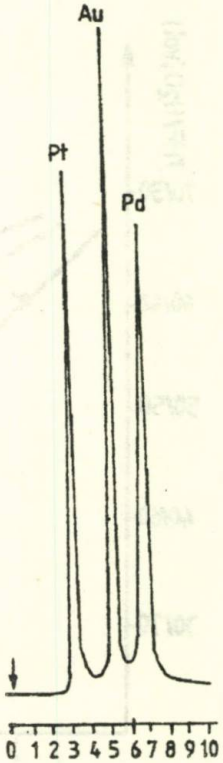


Fig. 4. Separarea complecșilor interni ai mercaptobenztiazolului cu plumb, cupru și mercur. Coloana-oțel inox, L=25 cm, d_i=4,6 mm, umplutura Lichrosorb RP-18 10 µm faza mobilă - THF/H_2O 52:48 (*v*/*v*); debit - 1 ml/min; detecție - UV 254 nm

De asemenea, dependența valorilor k' de concentrația tetrahidrofuranului în amestec este lineară (fig. 3)

La aceleași concentrații în tetrahidrofuran valorile factorilor de capacitate sunt mai mari în mediul acid, decât în mediul neutru.

Acest lucru poate fi pus pe seama creșterii hidrofobicității complecșilor în mediul acid.

În mediul mai puternic acid (*p*H 3,5) această diferență se accentuează, dar valorile mici de *p*H sunt în general evitate pentru protejarea umpluturii și circuitului cromatografic.

În figura 4 se arată cromatograma obținută în cazul separării complecșilor mercaptobenztiazolului cu plumb, cupru și mercur obținută, folosind ca fază mobilă un amestec de tetrahidrofuran-apa 52:48 (*v*/*v*) la un debit de 1 ml/min. și detecție UV la 254 nm.

Se poate observa o separare foarte bună a complecșilor de plumb, cupru și mercur într-un timp de până la zece minute.

Aceleași amestecuri de tetrahidrofuran-apă și tetrahidrofuran-soluție tampon acid acetic-acetat de sodiu 0,05 M *p*H 5 au fost utilizate și pentru determinarea datelor de reținere în cazul complecșilor interni ai mercaptobenztiazolului cu metalele platinice (tabelele 3 și 4).

În ambele cazuri se observă o micșorare a valorilor factorilor de capacitate, odată cu creșterea concentrației de modificator organic.

Dependența factor de capacitate-concentrația tetrahidrofuranului este lineară atât în mediul neutru, cât și în mediul acid (fig. 5 și 6).

Tabelul 3

VALORILE FACTORILOR DE CAPACITATE k' PENTRU COMPLECȘII MERCAPTOBENZTIAZOLULUI CU Pt, Au, Pd LA DIFERITE CONCENTRAȚII (*v*/*v*) DE TERTRAHIDROFURAN ÎN APĂ (debit 1 ml/min)

	THF/H_2O (*v*/*v*)			
	40/60	50/50	55/45	60/40
	k'			
platină	2,33	1,48	1,00	0,50
aur	6,00	4,50	3,76	3,10
paladiu	8,30	6,25	5,25	4,35

Tabelul 4

VALORILE *k'* PENTRU COMPLECȘII MERCAPTOBENZTIAZOLULUI CU Pt, Au, Pd LA DIFERITE CONCENTRAȚII (*v/v*) DE TERTRAHIDROFURAN ÎN TAMPON ACIDF ACETIC-ACETAT DE SODIU 0,05 M *p*H 5 (debit 1 ml/min)

	THF/Tampon acid acetic-acetat de sodiu 0,05M *p*H 5			
	40/60	50/50	55/45	60/40
	k'			
platină	3,00	2,20	1,70	1,25
aur	6,60	5,15	4,40	3,70
paladiu	9,20	7,20	6,20	5,25

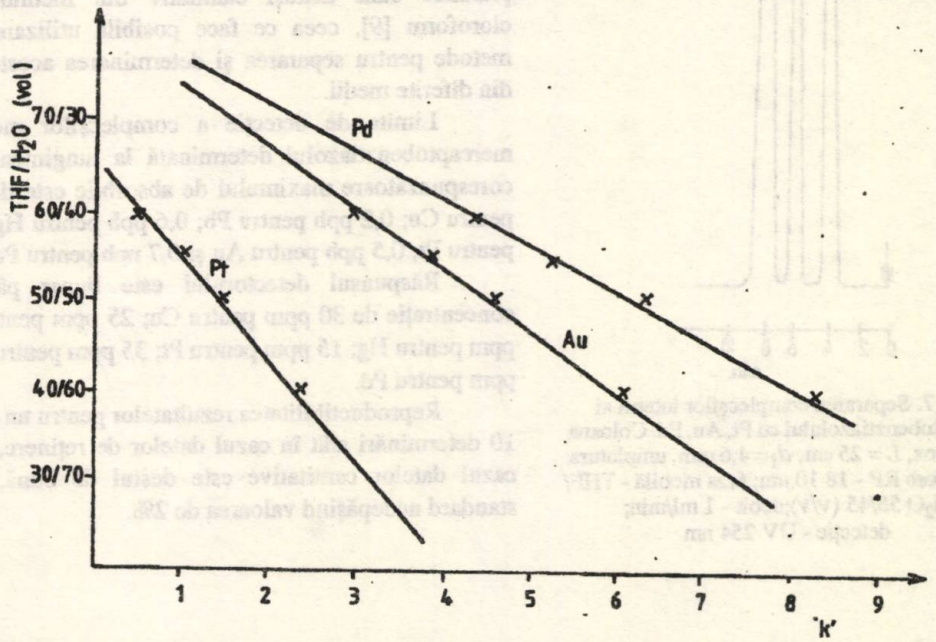


Fig. 5. Dependența factorului de capacitate *k'* de concentrația tetrahidrofuran în apă pentru complecșii interni ai mercaptobenztiazolului cu Pt, Au, Pd

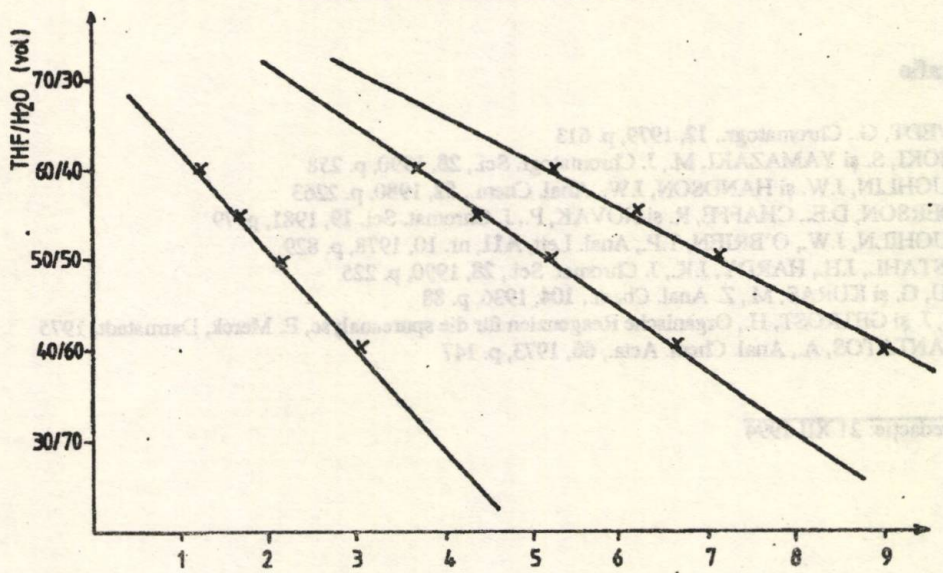


Fig. 6. Dependența factorului de capacitate *k'* de concentrația de tetrahidrofuran în tampon acid acetic-acetat de sodiu 0,05 M *p*H 5 pentru complecșii interni ai mercaptobenztiazolului cu Pt, Au, Pd

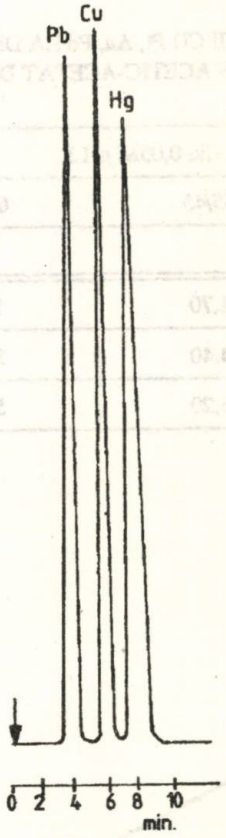


Fig. 7. Separarea complecşilor interni ai mercaptobenztiazolului cu Pt, Au, Pd. Coloana - oţel inox, $L = 25$ cm, $d_i = 4{,}6$ mm, umplutura Lichrosorb RP - 18 10 µm; faza mobilă - THF/H_2O 55/45 (*v*/*v*);debit - 1 ml/min; detecţie - UV 254 nm

Este de remarcat, de asemenea, creşterea caracterului hidrofob al acestor complecşi în mediul acid (valori *k'* mai mari).

În figura 7 se arată cromatograma obţinută în cazul separării complecşilor mercaptobenztiazolului cu platină, aur, paladiu, obţinută folosind ca fază mobilă un amestec de tetrahidrofuran-apă 55:45 (*v*/*v*) la un debit de 1 ml/min şi detecţie UV la 254 nm.

Se poate observa din figura 7 că, în condiţiile de lucru date, separarea complecşilor de platină, aur şi paladiu are loc într-un timp de până la 8 min.

Se menţionează că, complecşii interni ai mercaptobenztiazolului cu elemente din grupa metalelor platinice sunt extraşi cantitativ din mediul acid în cloroform [9], ceea ce face posibilă utilizarea acestei metode pentru separarea şi determinarea acestor cationi din diferite medii.

Limita de detecţie a complecşilor metalici cu mercaptobenztiazolul determinată la lungimea de undă corespunzătoare maximului de absorbţie este de 0,4 ppb pentru Cu; 0,2 ppb pentru Pb; 0,6 ppb pentru Hg; 0,1 ppb pentru Pt; 0,5 ppb pentru Au şi 0,7 ppb pentru Pd.

Răspunsul detectorului este linear până la o concentraţie de 30 ppm pentru Cu; 25 ppm pentru Pb; 45 ppm pentru Hg; 15 ppm pentru Pt; 35 ppm pentru Au şi 50 ppm pentru Pd.

Reproductibilitatea rezultatelor pentru un număr de 10 determinări atât în cazul datelor de reţinere, cât şi în cazul datelor cantitative este destul de bună, deviaţia standard nedepăşind valoarea de 2%.

Bibliografie

1. SCHWEDT, G., Chromatogr.. **12**, 1979, p. 613
2. ICHINOKI, S. şi YAMAZAKI, M., J. Chromatogr. Sci., **28**, 1990, p. 258
3. O'LAUGHLIN, J.W. şi HANDSON, J.W., Anal. Chem., **52**, 1980, p. 2263
4. HENDERSON, D.E., CHAFFE, R. şi NOVAK, P., J. Chromat. Sci, **19**, 1981, p. 79
5. O'LAUGHILN, J.W., O'BRIEN, T.P., Anal. Lett, **A11**, nr. 10, 1978, p. 829
6. SHOFSTAHL, J.H., HARDY, J.K., J. Chromat. Sci., **28**, 1990, p. 225
7. SPACU, G. şi KURAS, M., Z. Anal. Chem., **104**, 1936, p. 88
8. FRIES, J. şi GETROST, H., Organische Reagenzien für die spureanalyse, E. Merck, Darmstadt, 1975
9. DIAMANTATOS, A., Anal. Chem. Acta., **66**, 1973, p. 147

Intrat în redacţie: 21 XII 1994

VALERICĂ DUMITRESCU
NINA DUMITRESCU
AURELIA ION

Determinarea potenţiometrică a ionilor de cianură din apele uzate

C.Z.: 545. 37 : 628. 54

The cyanide ion was determined by indirect and direct potentiometry. For determinations, an electrochemical cell with silver electrode and cyanide electrode as indicator electrodes and a saturated calomel electrode, were used. A standard solution of silver nitrate was used as titrate. For these methods the interferences of F^-, Cl^-, Br^-, I^- and SCN^- ions were studied. Using these methods the cyanide ion can be determined in a concentration range of 10^{-2} -10^{-6} mole/l.

Modele de analiză a cianurilor din ape trebuie să acopere limite largi de concentraţie. În apele industriale uzate se găsesc concentraţii mari de cianură, iar în apele epurate cantităţi mici de cianură. Apele epurate se introduc în apele de suprafaţă. Apele de suprafaţă nu trebuie să conţină mai mult de 0,01 mg/l ioni de cian în apele folosite la alimentarea cu apă potabilă, mai mult de 0,02 mg/l în apele folosite în piscicultură şi în scopuri urbanistice şi mai mult de 0,05 mg/l în alimentaţia cu apă a sistemelor de irigaţie.

Pentru determinarea ionului cian sunt recomandate metodele colorimetrice şi titrimetrice [1-7]. În ambele metode, proba cu cianură este supusă distilării, pentru a trece cianurile în acid cianhidric, volatil, care este absorbit în soluţie de hidroxid de sodiu. La concentraţii de cianură cuprinse între 0,02 mg/l şi 1 mg/l se aplică metoda colorimetrică. La concentraţii de cianură mai mari de 1 mg/l se aplică metoda titrimetrică. Aceste metode necesită mult timp. În vederea scurtării timpului de analiză se apelează la metodele electrometrice de analiză: potenţiometrice sau conductometrice [8-12].

În această lucrare este prezentată o metodă de determinare potenţiometrică a ionilor cian din apele uzate, utilizând electrozii de argint şi cianură ca electrozi indicatori. Ca titrant s-a folosit o soluţie etalon de azotat de argint. Ionii interferenţi sunt cei halogenaţi şi pseudohalogenaţi. Din acest motiv s-a realizat titrarea separată a ionilor CN^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, precum şi în prezenţă, la diferite concentraţii.

Aparatură şi reactivi

Pentru determinarea tensiunii electromotoare s-a folosit o celulă electrochimică cu electrod indicator (de argint sau de cianură) şi un electrod de referinţă (de calomel saturat). Schema celulei este prezentată în figura 1.

Tensiunea electromotoare s-a măsurat cu un *p*H-mV-metru Clamann-Grahnet. S-a utilizat un agitator magnetic, o biuretă de 25 ml, un pahar Berzelius de 100 ml. Titrantul folosit este o soluţie de azotat de argint etalon de concentraţie 10^{-2} M. În determinări s-au folosit soluţii de cianură de potasiu, fluorură de sodiu, bromură de potasiu, clorură de sodiu, iodură de potasiu, sulfocianură de potasiu, cu diverse concentraţii. Acestea au puritatea p.a. şi provin de la firma Merck.

Dr. chim. VALERICA DUMITRESCU, dr. chim. NINA DUMITRESCU, chim. AURELIAN ION,
Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie.

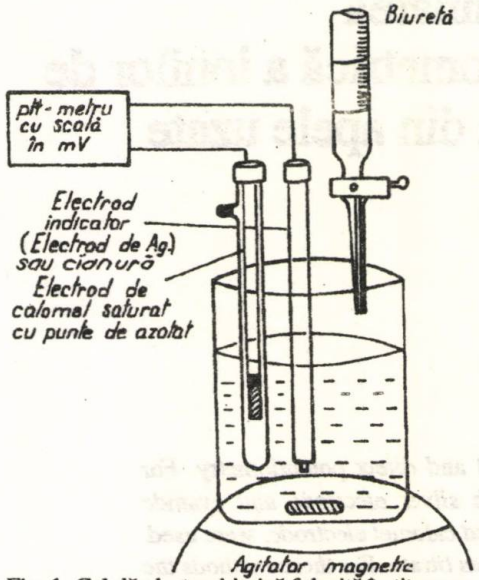


Fig. 1. Celulă electrochimică folosită în titrarea potențiometrică a ionilor de cianură

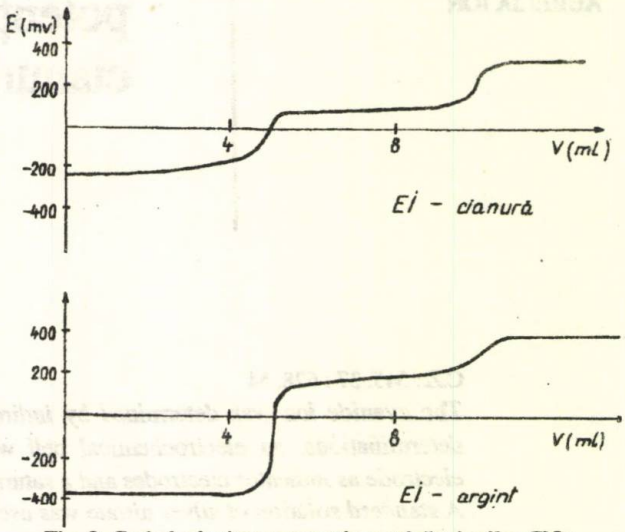


Fig. 2. Curbele de titrare potențiometrică a ionilor CN^-: $C_{CN^-} = 10^{-2}$ M (10 ml); $C_{Ag^+} = 10^{-2}$ M

Rezultate și discuții

În figura 2 sunt prezentate curbele de titrare potențiometrică ale ionului cian cu cei doi electrozi. Curbele de titrare au două salturi de potențial caracteristice reacțiilor:

$$2CN^- + Ag+ \longrightarrow Ag(CN)^-_2 \quad (1)$$

$$Ag(CN)^-_2 + Ag^+ \longrightarrow Ag.[Ag(CN)_2] \quad (2)$$

Reacția (1) are constanta de stabilitate:

$$K = \frac{[Ag(CN)^-_2]}{[CN^-]^2 \cdot [Ag^+]} = 10^{-20}$$

iar reacția (2) are produsul de solubilitate:

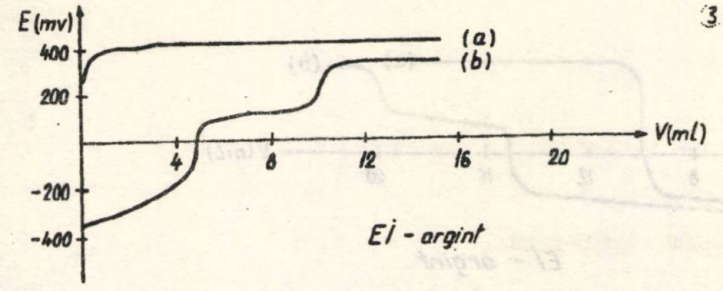
$$K_s = [Ag(CN)^-_2] \cdot [Ag^+] = 2{,}2 \cdot 10^{-12}$$

Cele două reacții duc la apariția pe curbă a două puncte de echivalență. Al doilea salt apare la un volum de reactiv dublu față de primul. Din figura 2 se observă că domeniul de potențial al celor două salturi este aproximativ același. Se poate calcula cu exactitate concentrația ionilor de cianură din primul sau al doilea salt.

În figura 3 sunt prezentate curbele de titrare a ionului fluorură separat (*a*) și în prezență de ioni cianură (*b*). Din figura 3 (curba *a*) se observă că ionul fluorură nu are salt de potențial. La titrarea în prezență a ionilor fluorură și cianură curbele potențiometrice au două salturi, caracteristice ionului cianură.

În apele poluate este prezent în mod frecvent ionul Cl^-. În figura 4 sunt prezentate curbele de titrare a ionului Cl^- separat (curba *a*) și în prezență de ioni cian, cu cei doi electrozi (curbele *b*). Ionul Cl^- prezintă un salt net de potențial. Punctul de echivalență obținut permite dozarea acestui ion. Produsul de solubilitate pentru AgCl este $K_{AgCl} = 1{,}2 \cdot 10^{-10}$, iar pentru $Ag.[Ag(CN)_2]$ este $K_s = 2{,}2 \cdot 10^{-12}$. Acest fapt este ilustrat în figura 4 prin prezența a trei salturi de potențial. Primul salt caracterizează formarea complexului $Ag(CN)^-_2$, al doilea formarea precipitatului $Ag \cdot [Ag(CN)_2]$, iar al treilea formarea precipitatului AgCl. Curbele din această figură evidențiază posibilitatea dozării ionului CN^- din primul salt și a clorurii din cel de al treilea salt.

Pentru studiul interferenței ionului Br^- s-a procedat în același mod ca la ionul Cl^-. În figura 5 s-a reprezentat titrarea potențiometrică a ionului Br^- singur (curbele *a*) și în prezența ionului CN^- (curbele *b*). Bromura de argint are produsul de solubilitate $K_{AgBr} = 4.10^{-13}$. În cazul bromurii de argint se obține un salt net de potențial (curbele *a*), dar în prezența cianurii acesta este foarte puțin conturat (curbele *b*). Ultimul salt va corespunde volumului de azotat de argint utilizat pentru formarea ambelor precipitate.



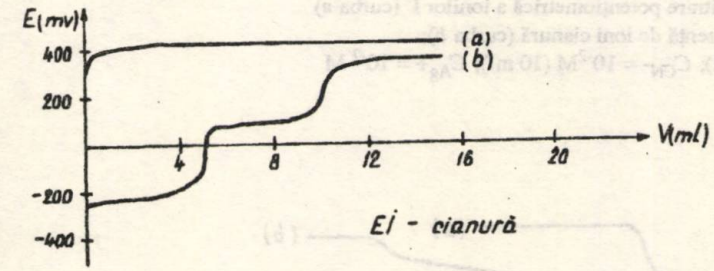
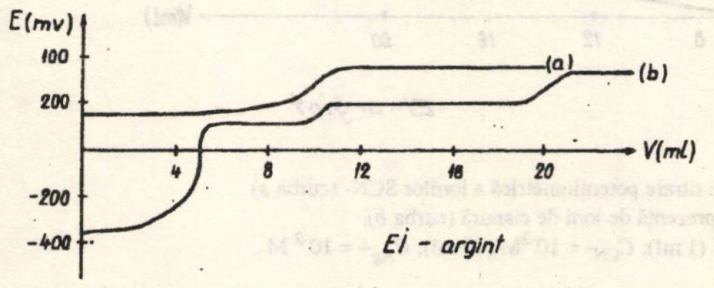


Fig. 3. Curbele de titrare potențiometrică a ionilor F^- (curbele *a*) și în prezență de ioni cianură (curbele *b*):
$C_{F^-} = 10^{-1}$ M (1 ml);
$C_{CN^-} = 10^{-2}$M (10 ml);
$C_{Ag^+} = 10^{-2}$ M



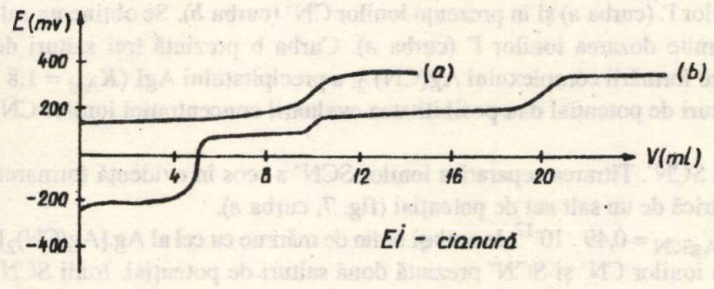
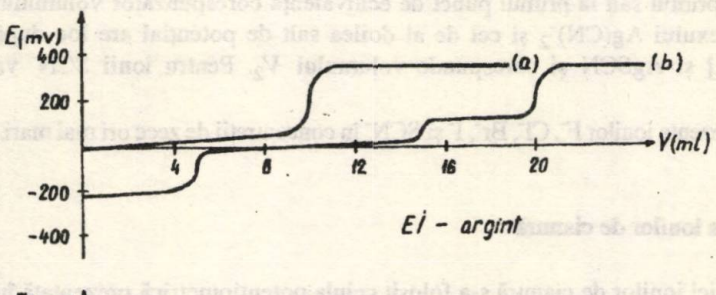


Fig.4. Curbele de titrare potențiometrică a ionilor Cl^- (curbele *a*) și în prezență de ioni cianură (curbele *b*):
$C_{Cl^-} = 10^{-1}$ M (1 ml);
$C_{CN^-} = 10^{-2}$M (10 ml);
$C_{Ag^+} = 10^{-2}$ M



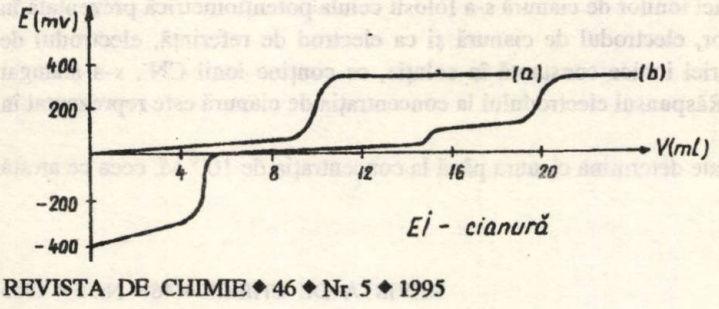


Fig. 5. Curbele de titrare potențiometrică a ionilor Br^- (curbele *a*) și în prezență de ioni cianură (curbele *b*);
$C_{Br^-} = 10^{-1}$ M (1 ml);
$C_{CN^-} = 10^{-2}$M (10 ml);
$C_{Ag^+} = 10^{-2}$ M

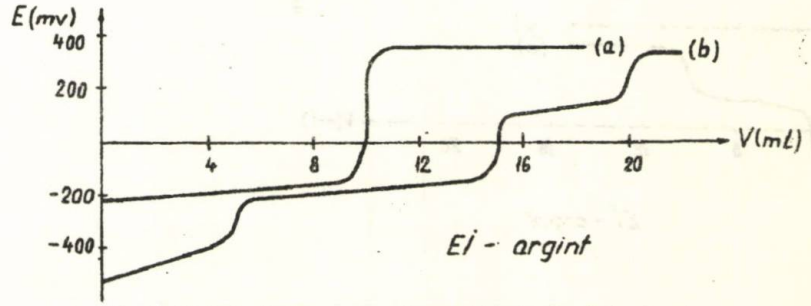


Fig. 6. Curbele de titrare potențiometrică a ionilor I^- (curba *a*) și în prezență de ioni cianură (curba *b*);
$C_{I^-} = 10^{-1}$ M (1 ml); $C_{CN^-} = 10^{-2}$M (10 ml); $C_{Ag^+} = 10^{-2}$ M

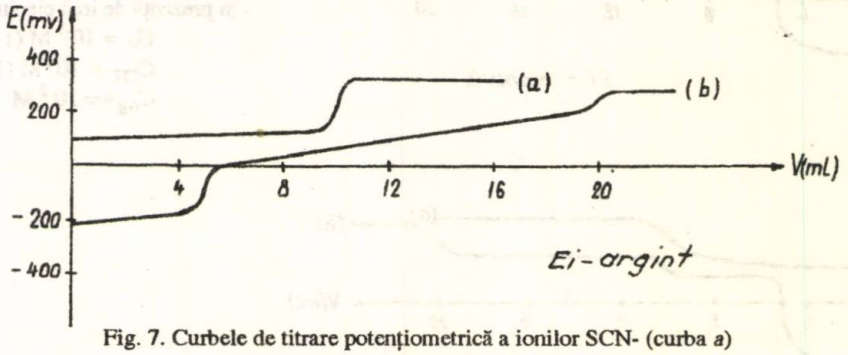


Fig. 7. Curbele de titrare potențiometrică a ionilor SCN- (curba *a*) și în prezență de ioni de cianură (curba *b*).
$C_{SCN^-} = 10^{-1}$ M (1 ml); $C_{CN^-} = 10^{-2}$M (10 ml); $C_{Ag^+} = 10^{-2}$ M

La titrarea ionilor de iodură cu azotat de argint se folosește numai electrodul de argint. În figura 6 sunt prezentate curbele de titrare a ionilor I^- (curba *a*) și în prezența ionilor CN^- (curba *b*). Se obține un salt de potențial foarte mare, ceea ce permite dozarea ionilor I^- (curba *a*). Curba b prezintă trei salturi de potențial caracteristice, corespunzătoare formării complexului $Ag(CN)^-_2$, a precipitatului AgI ($K_{AgI} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$) și Ag . $[Ag(CN)_2]$. Cele trei salturi de potențial dau posibilitatea evaluării concentrației ionilor CN^- și I^- în prezență.

Un alt ion interferent este ionul SCN^-. Titrarea separată a ionilor SCN^- a scos în evidență formarea AgSCN, marcată pe curba potențiometrică de un salt net de potențial (fig. 7, curba *a*).
Produsul de solubilitate a AgSCN este $K_{AgSCN} = 0{,}49 \cdot 10^{-12}$ de același ordin de mărime cu cel al Ag.$[Ag(CN)_2]$. Titrarea potențiometrică, în prezență a ionilor CN^- și SCN^- prezintă două salturi de potențial. Ionii SCN^- pot fi dozați ținând cont de faptul că primul salt la primul punct de echivalență corespunzător volumului V_1 de titrant necesar formării complexului $Ag(CN)^-_2$ și cel de al doilea salt de potențial are loc după formarea precipitatelor Ag.$[Ag(CN)_2]$ și AgSCN și corespunde volumului V_2. Pentru ionii SCN^- va corespunde volumul V_2-2 V_1.

Ionii CN^- pot fi determinați în prezența ionilor F^-, Cl^-, Br^-, I^- și SCN^- în concentrații de zece ori mai mari.

Determinarea potențiometrică directă a ionilor de cianură

Pentru determinarea concentrației ionilor de cianură s-a folosit celula potențiometrică prezentată în figura 1, care are ca electrod indicator, electrodul de cianură și ca electrod de referință, electrodul de calomel saturat. Pentru menținerea tăriei ionice constantă în soluție, ce conține ionii CN^-, s-a adăugat azotat de potasiu de concentrație 2M. Răspunsul electrodului la concentrația de cianură este reprezentat în figura 8.
Din această figură se constată că se poate determina cianura până la concentrația de 10^{-6} M, ceea ce atestă că metoda este sensibilă.

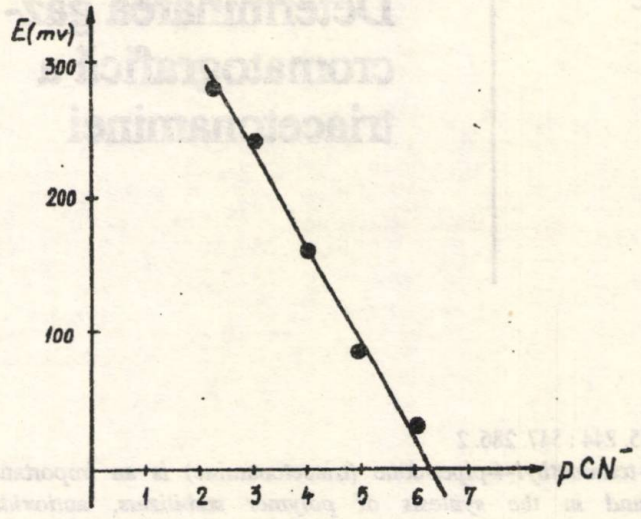


Fig. 8. Răspunsul potenţiometric al electrodului de cianură

Concluzii

- Metoda de titrare potenţiometrică pentru determinarea ionilor CN^-, Cl^-, Br^-, I^- şi SCN- separat şi în prezenţă s-a dovedit sensibilă.

- Pentru determinarea ionului CN^- prin titrarea potenţiometrică se poate folosi atât electrodul de argint, cât şi electrodul de cianură.

- Ionul cianură se poate determina în prezenţa ionilor Cl^-, Br^-, I^- şi SCN^- în cantităţi de zece ori mai mari. Ionul F^- nu interferează în determinări.

- Electrodul cu membrană pentru CN^- se poate folosi în potenţiometria directă pentru determinarea unor concentraţii de ioni de CN^- cuprinse între 10^{-2} - 10^{-6} M/l.

Bibliografie

1. ASMUS, E. şi GARSCHAGEN, H., Fresenius Z., Anal. Chem., **138**, 1953, p. 414
2. BARK, L.S. şi HIGSON, H.G., Talanta, **11**, 1964, p. 471
3. GUILBAULT, G. şi KRAMER, D.N., Anal. Chem., **38**, 1966, p. 834
4. NAGASHIMA, S., Anal. Chim. Acta, **99**, 1978, p. 197
5. SWEILEH, J.A., Anal. Chim. Acta, **220**, 1989, p. 65
6. TANAKA, A., MASHIBA, K. şi DEGUCHI, T., Anal. Chim. Acta, **214**, 1988, p. 259
7. HUICHANG, Ma. şi JINGFU LIU, Anal. Chim . Acta, **261**, 1992, p. 247
8. TOTH, K. şi PUNGOR, E., Anal. Chim. Acta, **51**, 1970, p. 221
9. NESHKOVA, M.T. şi PANCEVA, E.M., Anal. Chim. Acta, **242**, 1991, p. 73
10. FRANT, M.S., ROSS, J.W. şi RISEMAN, J.H., Anal. Chem., **44**, 1972, p. 2227
11. JOVANOVIC, V.M., BOSNAR, M.S. şi JAVANOVIC, M.S., Anal. Chim. Acta, **196**, 1987, p. 221
12. HARZDORF, C. şi DORN, L.Z., Anal. Chem., **284**, 1977, p. 189

Intrat în redacţie: 17 XI 1994

GEORGETA CHIRIAC
MARIANA NIŢĂ
GHEORGHE DUCA
CORINA ANDREI
MARILENA RADU

Determinarea gaz-cromatografică a triacetonaminei

C.Z.: 545. 844 : 547. 286. 2

2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone (triacetonamine) is an important starting compound in the syntesis of polymer stabilizers, antioxidants and polymerization inhibitors.

-A gas-chromatographic method was developed for the quantitative determination of triacetonamine and its intermediates, by use of a Chromatron gas chromatograph and 25-m capillary column, with a SE 52 as stationary phase. As carrier gas H_2 was used. A good precision, at a detection limit of less 100 ppm, was obtained.

Triacetonamina 2,2,6,6-tetrametil-4-4 piperidonă sau 2,2,6,6-tetrametil-4-oxipiperidina este un intermediar deosebit de valoros în sinteza fotostabilizatorilor din clasa aminelor împiedicate steric-HALS. Cererea mare de fotostabilizatori HALS a dus la intensificarea cercetărilor privind găsirea unui procedeu de sinteză cât mai economic şi nepoluant pentru triacetonamină.

Scopul acestei lucrări constă în stabilirea unei metode gaz-cromatografice (G.C) care să poată furniza date certe asupra procedeului de sinteză a triacetonaminei, cât şi pentru caracterizarea produsului finit. Metoda de analiză cel mai mult utilizată şi recomandată în literatură este metoda gaz-cromatografică pe coloane convenţionale de oţel inoxidabil [1,2] sau capilare din sticlă [1] cu diverse tipuri de faze staţionare:

PEG 1000 depus pe diatomită [1], elastomer siliconic SE301 20% depus pe chromosorb W [2,3], PEG 2000 10% depus pe DinokhromP [4] Carbowox 20 M 20% depus de chromosorb w 60/80 mesh [5] Carbowax 1500 10% depus pe chromosorb N [6] şi UCON LB 550 X [6].

Această lucrare prezintă, ca noutate, determinarea gaz-cromatografică a triacetonaminei pe o coloană capilară având ca fază staţionară un polimer metilfenil-siliconic SF 52.

Partea experimentală

Aparatura

S-au utilizat un gaz-cromatograf chromotron cu programator de temperatură model GCHF tip 183 şi cu detector de ionizare în flacără (FID).

Reactivi

Etaloanele utilizate au fost de proveniență Merck sau indigene, iar puritatea lor a fost realizată în condiţiile prezentate în tabelul 1.

Separarea gaz-cromatografică pe amestecuri sintetice de compuşi prezenţi în procesul de sinteză a triacetonaminei a fost realizată în condiţiile prezentate în tabelul 1.

Ing. GEORGETA CHIRIAC, ing. MARIANA NIŢĂ, ing. GHEORGHE DUCA, ing. CORINA ANDREI, ing. MARILENA RADU, S.C. ITEC S.A. Brazi

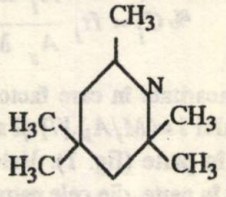
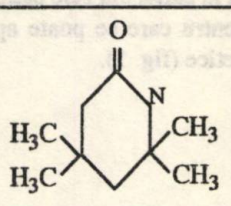
Tabelul 1

CONDIȚII DE LUCRU UTILIZATE LA SEPARAREA PRIN GAZ-CROMATOGRAFIE A AMESTECURILOR SINTETICE DIN COMPUȘI PREZENȚI ÎN PROCESUL DE SINTEZĂ A TRIACETONAMINEI

Coloană cromatograf	capilară
Material coloană	cuarț
Fază staționară	SF52
Lungime coloană, m	25
Diametru coloană, mm	0,32
Temperatură termostat, ^0C	30-160
Rata de programare, ^0C	6
Temperatură injector, ^0C	160
Temperatură detector, ^0C	160
Debit gaz purtător-H_2-, ml/min	1,5
Raport de splitare	1:100

Tabelul 2

FORMULELE DE STRUCTURĂ ȘI PARAMETRII FIZICI AI COMPUȘILOR IDENTIFICAȚI LA SINTEZA TRIACETONAMINEI PE AMESTECURI SINTETICE

Denumirea compusului	Formula structurală	M.M.	P.f., ^0C/mmHg
Acetona (dimetilcetona)	CH_3-CO-CH_3	58,08	56,2/760
Metanol	CH_3-OH	32	64,7/760
Oxid mesitil-4-metil-4-pentil-2 onă	CH_3-CO-CH=$C(CH_3)_2$	98,15	130/750
Diaceton alcool-2-metilpentanol-(2)-onă-(4)-	CH_3-CO-CH_2-$C(CH_3)_2$OH	116,16	164/760
Diacetonamină -2 amină-2-metilpentanonă (4)	CH_3-CO-CH_2-$C(CH_3)_2NH_2$	115,18	25/0,14
Acetonină 2,2,4,6,6 pentametil 1,2,5,6 tetrahidropirimidină		-	49-52/12
Triacetonamină 2,2,6,6 tetrametil-4-piperidonă		-	50,56/1

Modul de lucru

Separarea gaz-cromatografică calitativă a compușilor prezenți în procesul de sinteză a triacetonaminei s-a realizat prin cuplaj (GC-SM) în condițiile prezentate în tabelul 1. Caracteristicile acestor compuși sunt prezentate în tabelul 2.

Dozarea cantitativă gaz-cromatografică (GC) s-a realizat în două etape:

Determinarea G.C. cantitativă a unei faze intermediare în procesul de sinteză a triacetonaminei

Pentru o analiză cât mai corectă a fazei intermediare a fost necesară determinarea factorilor de răspuns ai detectorului pentru fiecare component în parte, având în vedere faptul că toți acești compuși, prezenți în procesul de sinteză a triacetonaminei, au structuri și mase moleculare variate [1]. În acest scop au fost preparate amestecuri sintetice prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

COMPOZIȚIE AMESTECURI SINTETICE. VALORILE FACTORILOR DE RĂSPUNS (FAZA INTERMEDIARĂ)

Componenți	Amestec sintetic I			Amestec sintetic II			Amestec sintetic III			Amestec sintetic IV			F
	masă, g	C%, g/g	F	masă, g	C%, g/g	F	masă, g	C%, g/g	F	masă, g	C%, g/g	F	
Alcool metilic	0,1084	11,02	1,18	0,2062	20,47	1,32	0,1778	16,31	1,19	0,3017	30,27	1,33	1,26
Acetonă	0,2039	20,72	0,75	0,1108	10,99	0,78	0,533	14,07	0,69	0,1617	16,22	0,76	0,74
Oxid de mesitil	0,1056	10,73	0,80	0,1438	14,27	0,77	0,2723	24,99	0,69	0,0475	4,76	0,72	0,74
Diaceton alcool	0,0945	9,61	1	0,1556	15,44	1	0,1945	17,85	1	0,2897	29,06	1	1
Triacetonamina	0,4714	47,92	0,72	0,3909	38,83	0,74	0,2919	26,78	0,75	0,1961	19,69	0,77	0,7

Amestecurile au fost analizate în condițiile prezentate în tabelul 1 folosind metoda standardului intern. S-a folosit ca standard intern diacetonalcoolul.

Factorii de corecție s-au realizat cu relația:

$$fr_i = \frac{A_s \cdot M_i}{A_i \cdot M_s} \tag{1}$$

unde: fr_i este factorul de corecție relativ al componentului *i*;

M_s - masa cântărită de substanțe standard;

A_s - aria picului substanței standard;

M_i - masa cântărită de component *i*;

A_i - aria picului componentului *i*.

Concentrația procentuală a unui component "*i*" prezent în amestecul sintetic, în care s-au introdus substanțe standard, s-a calculat cu relația:

$$\%\, C_i = fr_i \frac{A_i \cdot M_s}{A_s \cdot M_i} \cdot 100 \tag{2}$$

S-a studiat domeniul de linearitate în care factorul de corecție a standardului (M_s/A_s) variază cu factorul de corecție a componentului $i = (M_i/A_i)$ [7] și s-a trasat curba de variație a factorului de corecție relativ pentru fiecare component în parte (fig. 1). Valoarea medie a factorilor de răspuns în funcție de standard, pentru fiecare component în parte, din cele patru amestecuri sintetice, a fost prezentată în tabelul 3.

Domeniul de linearitate pentru care se poate aplica relația (2) este domeniul în care factorii de corecție verifică amestecurile sintetice (fig. 1).

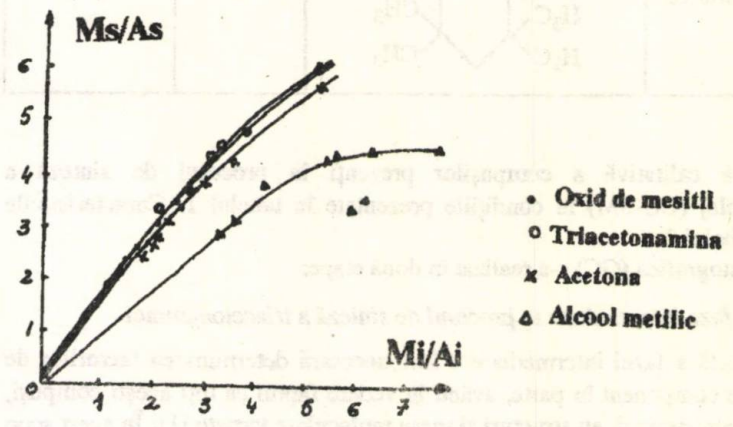


Fig. 1. Curba de variație a factorului de corecție relativ a compușilor prezentați în procesul de sinteză a triacetonaminei

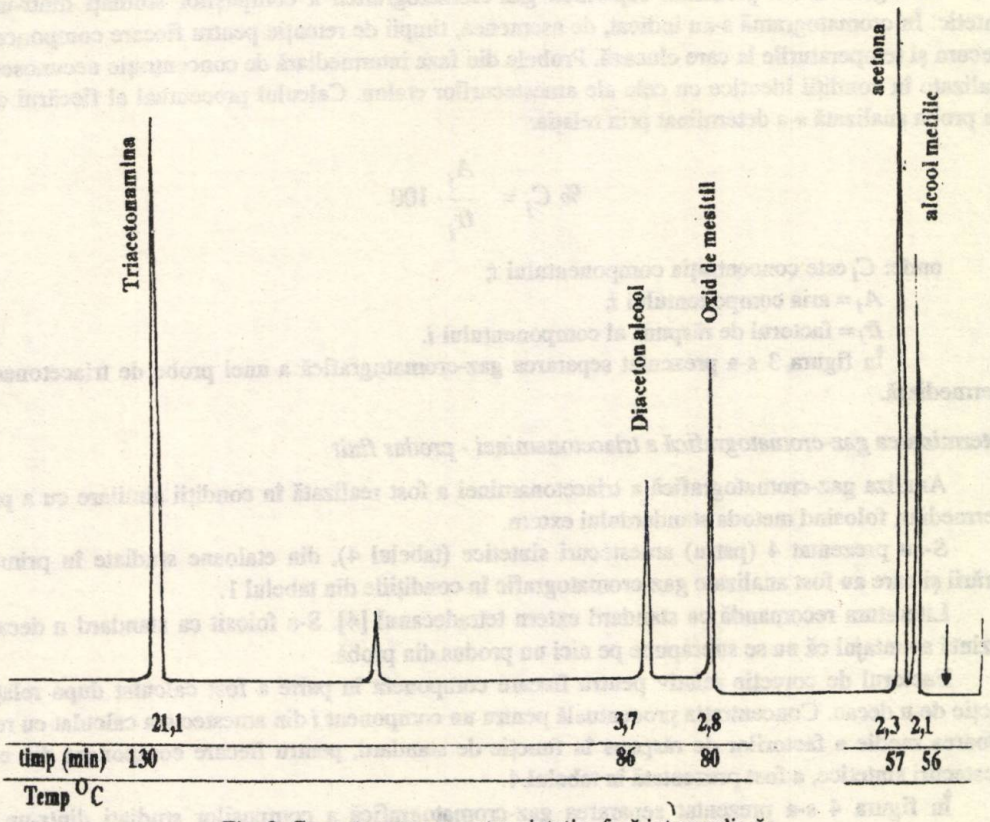


Fig. 2. Cromatograma amestec sintetic -fază intermediară

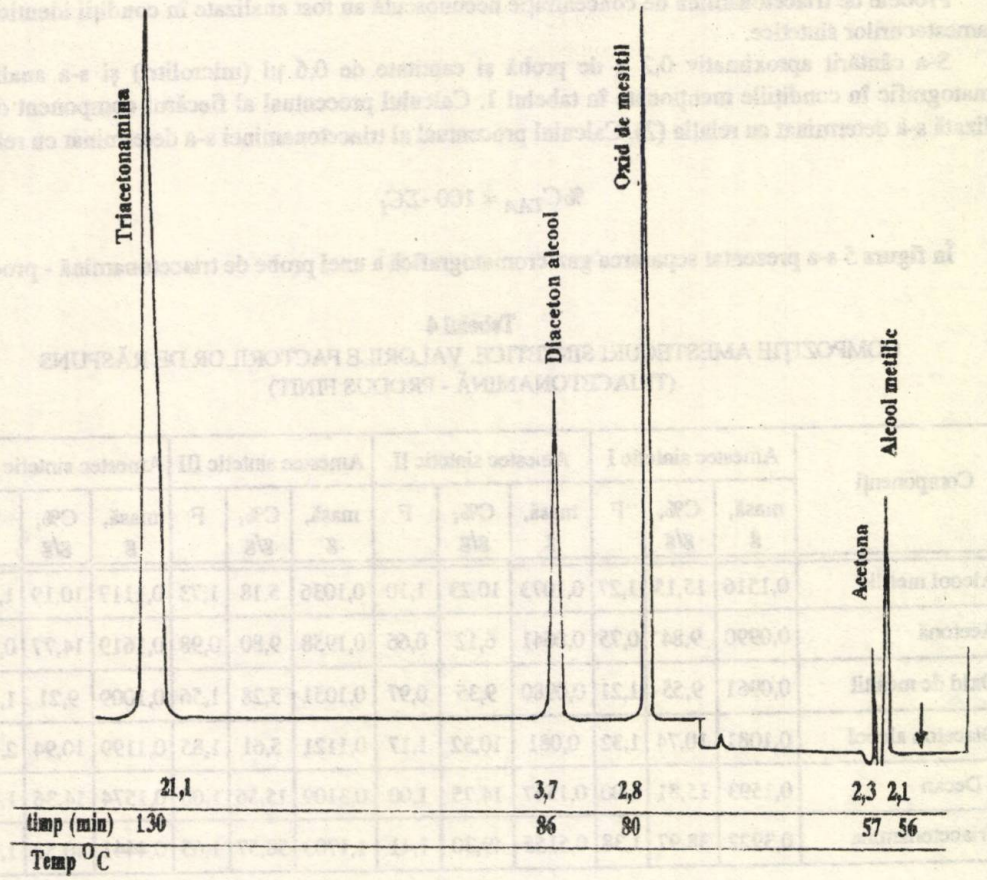


Fig. 3. Cromatograma triacetonamina - fază intermediară

În figura 2 s-a prezentat separarea gaz-cromatografică a compușilor studiați dintr-un amestec sintetic. În cromatogramă s-au indicat, de asemenea, timpii de retenție pentru fiecare component în parte, precum și temperaturile la care eluează. Probele din faza intermediară de concentrație necunoscută au fost analizate în condiții identice cu cele ale amestecurilor etalon. Calculul procentual al fiecărui component din proba analizată s-a determinat prin relația:

$$\% C_i = \frac{A_i}{fr_i} \cdot 100 \qquad (3)$$

unde: C_i este concentrația componentului i;

A_i = aria componentului i;

fr_i = factorul de răspuns al componentului i.

În figura 3 s-a prezentat separarea gaz-cromatografică a unei probe de triacetonamină-fază intermediară.

Determinarea gaz-cromatografică a triacetonaminei - produs finit

Analiza gaz-cromatografică a triacetonaminei a fost realizată în condiții similare cu a produsului intermediar, folosind metoda standardului extern.

S-au prezentat 4 (patru) amestecuri sintetice (tabelul 4), din etaloane studiate în prima parte a lucrării și care au fost analizate gaz-cromatografic în condițiile din tabelul 1.

Literatura recomandă ca standard extern tetradecanul [4]. S-a folosit ca standard *n* decanul, care prezintă avantajul că nu se suprapune pe nici un produs din probă.

Factorul de corecție relativ pentru fiecare component în parte a fost calculat după relația (1) în funcție de *n* decan. Concentrația procentuală pentru un component *i* din amestec s-a calculat cu relația (2), Valoarea medie a factorilor de răspuns în funcție de standard, pentru fiecare component din cele patru amestecuri sintetice, a fost prezentată în tabelul 4.

În figura 4 s-a prezentat separarea gaz-cromatografică a compușilor studiați dintr-un amestec sintetic.

Probele de triacetonamină de concentrație necunoscută au fost analizate în condiții identice cu cele ale amestecurilor sintetice.

S-a cântărit aproximativ 0,2 g de probă și cantitate de 0,6 µl (microlitri) și s-a analizat gaz-cromatografic în condițiile menționate în tabelul 1. Calculul procentual al fiecărui component din proba analizată s-a determinat cu relația (2). Calculul procentual al triacetonaminei s-a determinat cu relația:

$$\%C_{TAA} = 100 - \Sigma C_i \qquad (4)$$

În figura 5 s-a prezentat separarea gaz-cromatografică a unei probe de triacetonamină - produs finit.

Tabelul 4

COMPOZIȚIE AMESTECURI SINTETICE. VALORILE FACTORILOR DE RĂSPUNS (TRIACETONAMINĂ - PRODUS FINIT)

Componenți	Amestec sintetic I			Amestec sintetic II			Amestec sintetic III			Amestec sintetic IV			F
	masă, g	C%, g/g	F	masă, g	C%, g/g	F	masă, g	C%, g/g	F	masă, g	C%, g/g	F	
Alcool metilic	0,1516	15,15	1,27	0,1073	10,23	1,10	0,1036	5,18	1,73	0,1117	10,19	1,81	1,45
Acetonă	0,0990	9,84	0,75	0,0641	6,12	0,66	0,1958	9,80	0,98	0,1619	14,77	0,98	0,85
Oxid de mesitil	0,0961	9,55	1,21	0,0980	9,35	0,97	0,1051	5,28	1,56	0,1009	9,21	1,45	1,30
Diaceton alcool	0,1081	10,74	1,32	0,081	10,32	1,17	0,1121	5,61	1,85	0,1199	10,94	2,00	1,56
n Decan	0,1593	15,81	1,00	0,1547	14,75	1,00	0,3109	15,56	1,00	0,1574	14,36	1,00	1,00
Triacetonamina	0,3922	38,97	1,38	0,5155	49,30	1,41	1,1703	58,57	1,65	0,4441	40,52	1,78	1,54

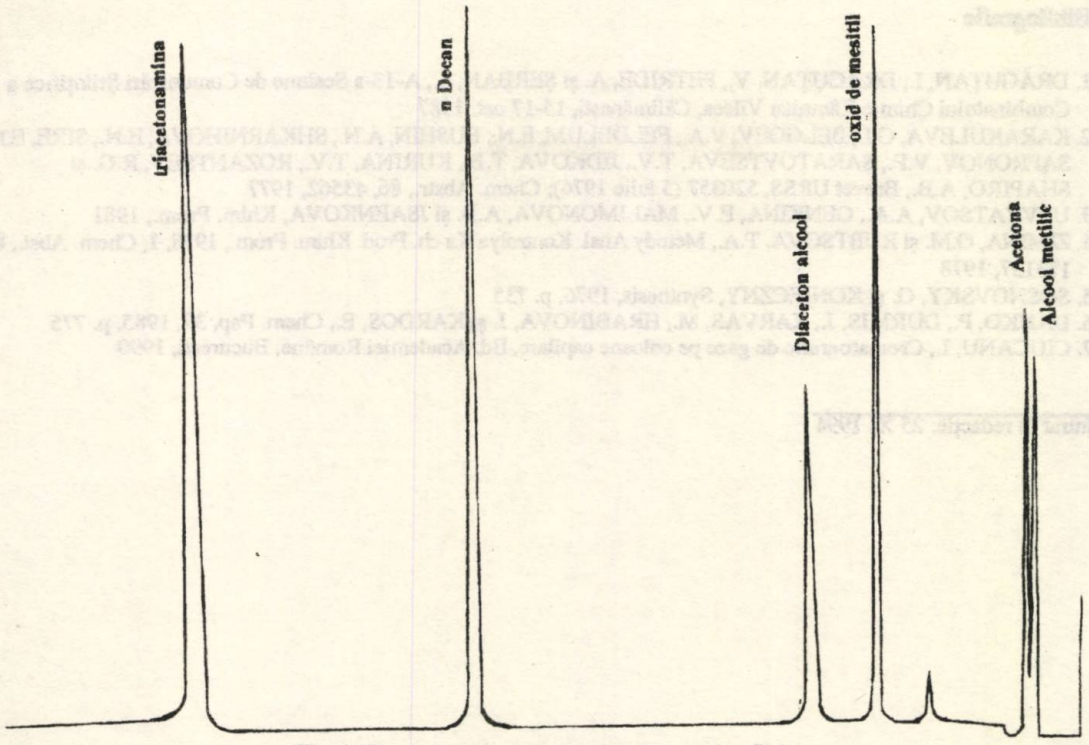


Fig. 4. Cromatograma amestec sintetic - produs finit

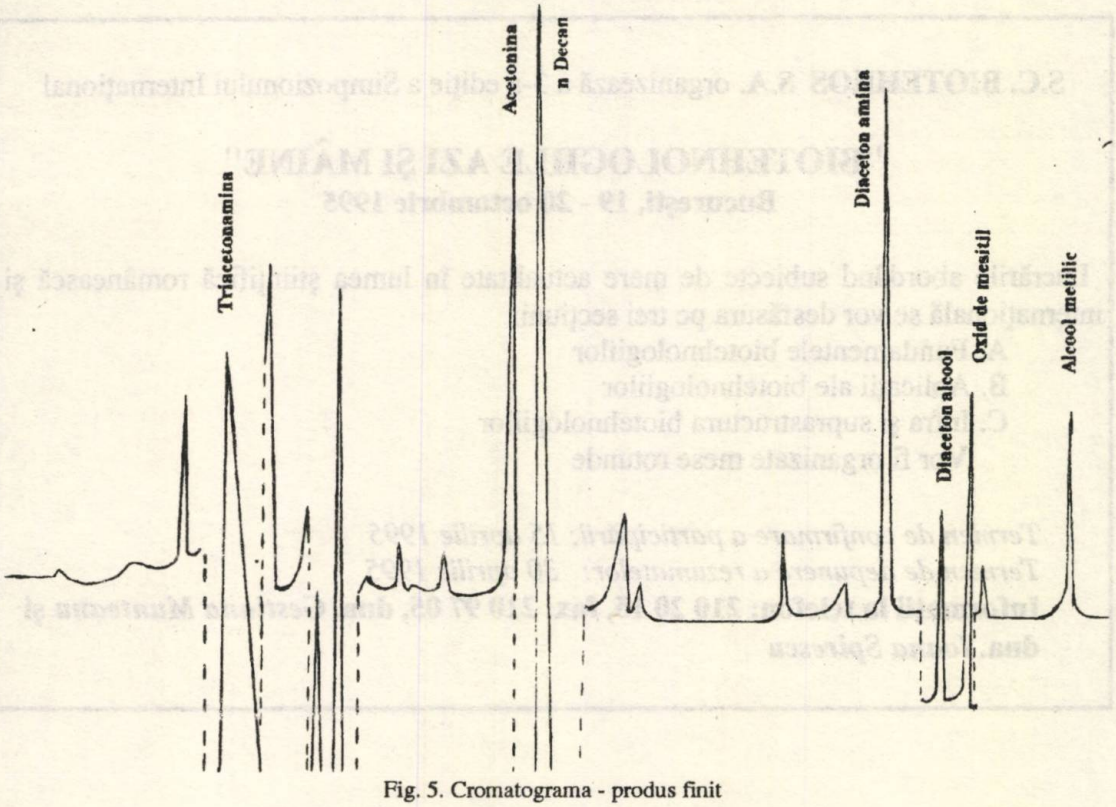


Fig. 5. Cromatograma - produs finit

Concluzii

Lucrarea prezintă două metode gaz-cromatografice de analiză calitativă şi cantitativă a produsului intermediar şi a triacetonaminei (produs finit) pe o coloană capilară de SE 52 folosind tehnica GC-MS.

Durata unei analize este de 20 de min.

Metodele de analiză propuse sunt sensibile, permiţând decelarea de impurităţi sub 100 ppm.

Bibliografie

1. DRĂGUŢAN, I., DRĂGUŢAN, V., PETRIDE, A. şi ŞERBAN, S., A-13-a Sesiune de Comunicări Ştiinţifice a Combinatului Chimic Râmnicu Vîlcea, Călimăneşti, 15-17 oct. 1987
2. KARAKULEVA, G.I., BELGOEV, V.A., FELDBLUM, E.N., BUSHIN, A.N., SHKARNIHOVA, E.N., SIRE, E.M., SAFRONOV, V.P., SARATOVTSEVA, T.V., JIDKOVA, T.B., KURINA, T.V., ROZANTSEV, R.G. şi SHAPIRO, A.B., Brevet URSS, 520357 (5 iulie 1976); Chem. Abstr., **86**, 43562, 1977
3. USVYATSOV, A.A., GENKINA, E.V., MALIMONOVA, A.B. şi JSAENKOVA, Khim. Prom., 1981
4. ZIMINA, O.M. şi RUBTSOVA, T.A., Metody Anal. Kontrolya Ka ch. Prod. Khim. Prom., 1978, 1; Chem. Abst., **89**, 173137, 1978
5. SOSNOVSKY, G. şi KONIECZNY, Synthesis, 1976, p. 735
6. DANKO, P., DURMIS, J., KARVAS, M., HRABINOVA, J. şi KARDOS, E., Chem. Pap, **39**, 1985, p. 775
7. CIUCANU, I., Cromatografie de gaze pe coloane capilare, Ed. Academiei Române, Bucureşti, 1990

Intrat în redacţie: 25 XI 1994

S.C. BIOTEHNOS S.A. organizează a 3-a ediţie a Simpozionului Internaţional

"BIOTEHNOLOGIILE AZI ŞI MÂINE"

Bucureşti, 19 - 20 octombrie 1995

Lucrările abordând subiecte de mare actualitate în lumea ştiinţifică românească şi internaţională se vor desfăsura pe trei secţiuni:

A. Fundamentele biotehnologiilor
B. Aplicaţii ale biotehnologiilor
C. Infra şi suprastructura biotehnologiilor

Vor fi organizate mese rotunde

Termen de confirmare a participării: 15 aprilie 1995
Termen de depunere a rezumatelor: 30 aprilie 1995
Informaţii la telefon: 210 20 15, fax: 210 97 05, dna. *Gestiana Munteanu* şi dna. *Ioana Spirescu*

Compuşii parachinometanici VII

Realizarea structurii *p*-QM-ice în grupa compuşilor $C_6(Ar)$-C_3-$C_6(Ar)$ este o chestiune deosebit de complicată prin numărul mare al intermediarilor. Totuşi repartizarea lor în familii structurale face posibilă stabilirea unui anumit flux metabolic în lungul căruia se pot identifica direcţii certe de sinteză şi totodată apare şi explicabilă existenţa unor grupe de compuşi ca şi poziţia lor evolutivă. În acest caz situaţia calconelor, flavononelor, auronelor şi hidroxiflavonelor ar putea fi corelată în mod suficient de logic şi inteligibil, cu formarea compuşilor antocianici dacă s-ar admite că aceştia reprezintă finalitatea metabolică. Pentru a susţine acest punct de vedere se impune cercetarea posibilelor reacţii de interconversie a acestor compuşi, precum şi, mai ales, structurile acestor compuşi. În acest sens credem util să se examineze cele două posibile căi metabolice de formare a antocianilor (a celor clasici ca şi a celor anormali) astfel încât, examinarea structurii compuşilor aflaţi pe această rută metabolică, să poată fi valorificată în mod cât mai deplin.

Este un fapt binecunoscut că în natură există două serii de compuşi, calconele şi auronele, între care există un raport genetic bine stabilit, în sensul că auronele se formează prin oxidarea dehidrogenantă a calconelor. Situaţia inversă însă nu este nici cunoscută şi nici discutată în literatură. Asupra structurii auronelor facem observaţia că ele sunt de fapt nişte izoflavone şi că de fapt ele se transformă cu uşurinţă în flavone în organismele vegetale. În sprijinul acestor afirmaţii vine şi faptul că flavonele sunt cu mult mai frecvente decât auronele. Dar în afară de acest fapt ar mai trebui considerată şi poziţia acestor două clase de compuşi din punct de vedere al biochimiei evolutive. În acest sens este foarte posibil ca frecvenţa mult mai mare a flavonelor să fie expresia faptului că ele reprezintă izomerul asupra căruia evoluţia s-a fixat, în timp ce auronele, mai puţin frecvente, constituie o prezenţă reziduală, menţinută în virtutea conservatorismului anumitor specii. Desigur, intervenţia unor consideraţii filetice ar fi de natură să tranşeze această dilemă. În fine, depăşind aceste consideraţii, se va remarca faptul că în cazul calconelor este posibilă trecereaa la o structură izomeră, structura flavanonică, printr-un proces intramolecular de adiţie. Enolizarea grupării CO şi fixarea unei molecule de apă la enol-flavonă va duce la formarea unui proantocian. În asemenea condiţii putem susţine că, cel puţin în mod potenţial, flavanonele şi calconele pot fi tratate drept structuri echivalente ale proantocianilor. În fine procesul deshidratării proantocianilor permite formarea unor structuri cetoflavenice, care sunt structuri electromere cu unii amfioni antocianici. Desigur adiţia HCl este numai o chestiune formală pentru apariţia unei structuri antocianice de tip clasic. Să observăm însă în acest caz se formează un antocian de tip arhaic, adică lipsit de gruparea -OH în poziţia 3. În privinţa flavonelor însă lucrurile stau

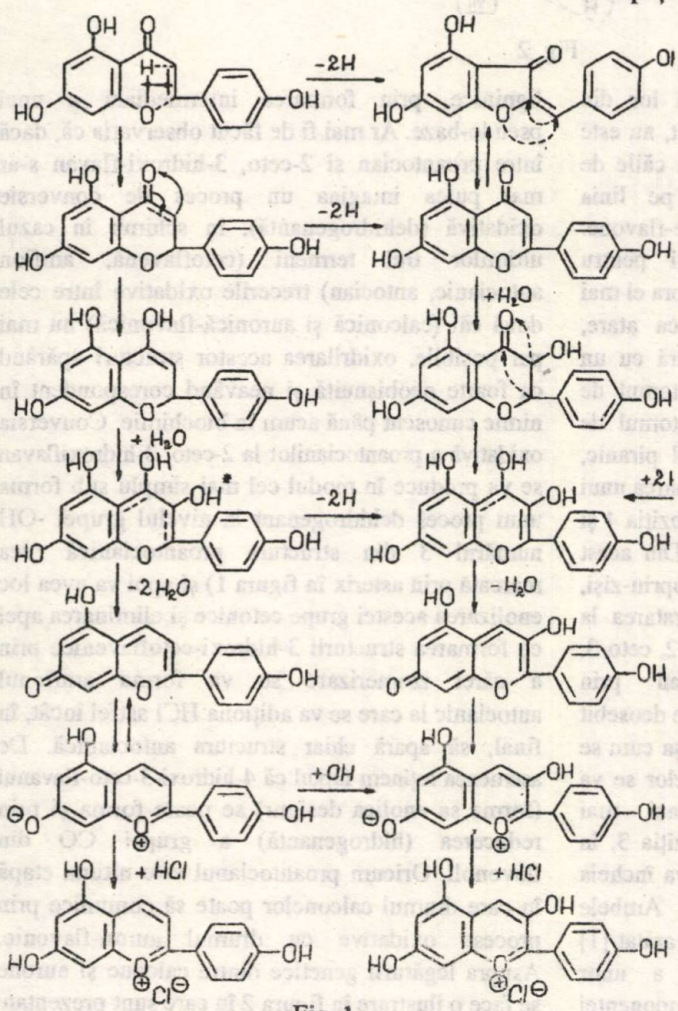


Fig. 1

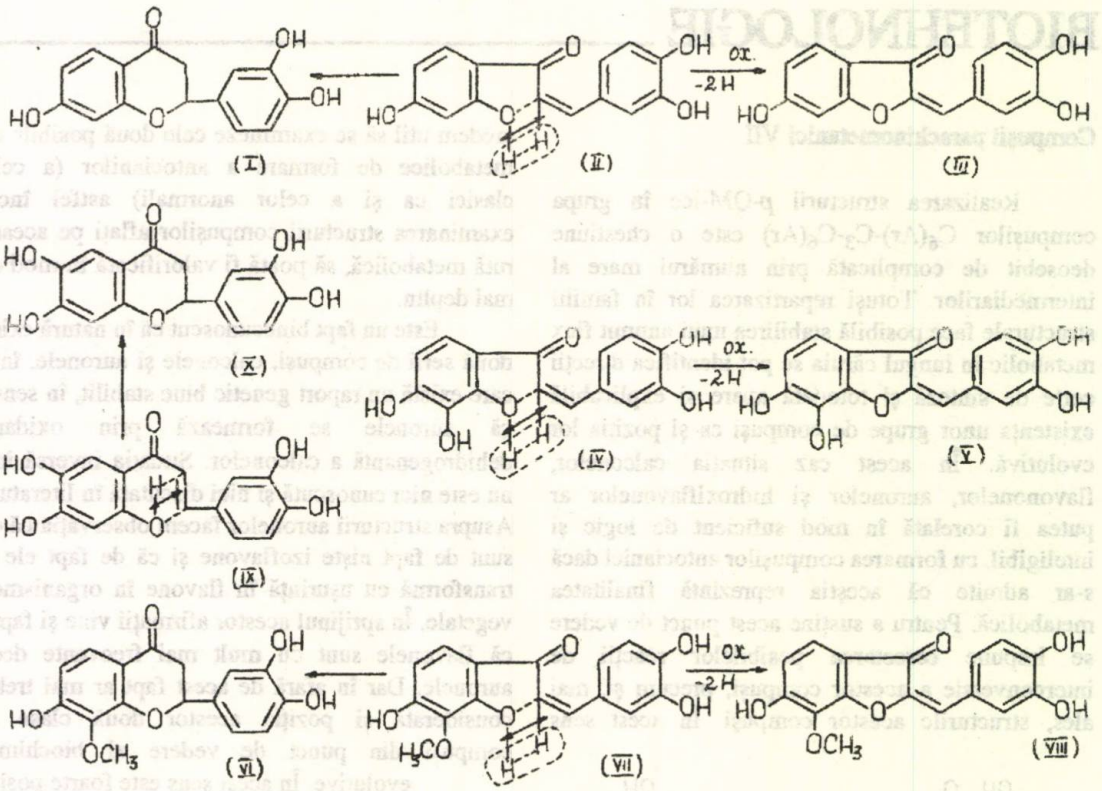


Fig. 2

puţin diferit. În primul rând formarea lor din flavanone, printr-un proces dehidrogenant, nu este exclusă, aceasta putând fi chiar una din căile de comutare a sintezei antocianice de pe linia calconelor pe linia auronelor-flavanone-flavone. Lăsând comentarea acestei posibilităţi pentru moment în suspensie (pentru a reveni asupra ei mai târziu) facem observaţia că flavona, ca atare, prezintă o structură care este electromeră cu un amfion antocianic având sarcină - la atomul de oxigen al grupei CO şi sarcină + la atomul de oxigen eteric prin care se închide ciclul piranic, adiţia unui mol de HCl ar conduce la formarea unui izoantocian, care ar avea grupa -OH în poziţia 4 şi nu în poziţia 3, aşa cum este normal. Din acest motiv drumul sintezei antocianilor propriu-zişi, pornind de la flavone, trece (după hidratarea la dihidroflavonoli) prin izomerizarea la un 2, ceto-3, hidroxi-flavan. Trecerea la antocian prin deshidratare şi adiţie de HCl vor fi procese deosebit de simple care se vor găsi în figura 1. Aşa cum se poate observa în figura 1 drumul calconelor se va încheia prin formarea unor antociani mai rudimentari, lipsiţi de grupă -OH în poziţia 3, în timp ce drumul auronelor-flavonelor se va încheia cu formarea antocianilor propriu-zişi. Ambele tipuri de antociani însă, aşa cum am mai arătat [1] sunt structuri capabile de formare a unor configuraţii *p*-QM-ice în zona componentei ligninice, prin formarea intermediară a unei pseudo-baze. Ar mai fi de făcut observaţia că, dacă între proantocian şi 2-ceto, 3-hidroxi-flavan s-ar mai putea imagina un proces de conversie oxidativă (dehidrogenantă), în schimb în cazul ultimilor trei termeni (cetoflavenă, amfion antocianic, antocian) trecerile oxidative între cele două căi (calconică şi auronică-flavonică) nu mai par posibile, oxidrilarea acestor structuri apărând ca foarte neobişnuită şi neavând corespondent în nimic cunoscut până acum în biochimie. Conversia oxidativă a proantocianilor la 2-ceto, 3-hidroxiflavan se va produce în modul cel mai simplu sub forma unui proces dehidrogenant la nivelul grupei -OH numărul 3 din structura proantocianică (cea marcată prin asterix în figura 1) şi apoi va avea loc enolizarea acestei grupe cetonice şi eliminarea apei cu formarea structurii 3-hidroxi-cetoflavenice prin a cărei izomerizare se va forma amfionul antocianic la care se va adiţiona HCl astfel încât, în final, să apară chiar structura antocianică. De asemenea reţinem faptul că 4-hidroxi-3-ceto-flavanul (forma sa enolică desigur) se poate forma şi prin reducerea (hidrogenantă) a grupei CO din flavonoli. Oricum proantocianul este ultima etapă în care drumul calconelor poate să comunice prin procese oxidative cu drumul auron-flavonic. Asupra legăturii genetice dintre calcone şi aurone se face o ilustrare în figura 2 în care sunt prezentate

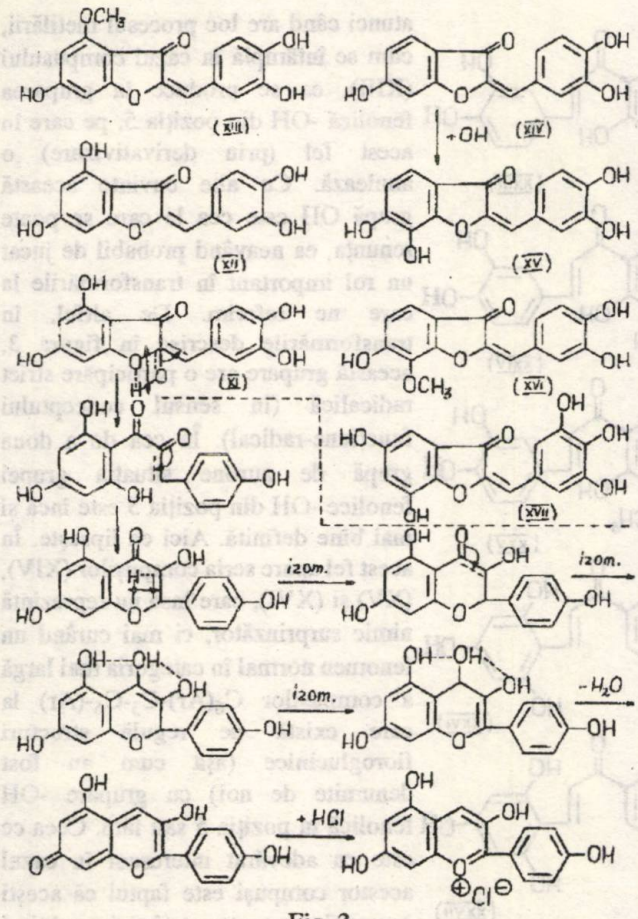


Fig. 3

trei perechi semnificative de compuşi din aceste două clase.

Este vorba despre: (I)-butină (din Butea frondosa); (II)-buteină (din Butea frondosa); (III)-sulfuretină (din Butea frondosa, Cosmos sulphureus şi bipinatus, Coreopsis maritima) Dhalia variabilis şi Bidens laevis); (IV)-ocanină (din Coreopsis maritima şi gigantea); (V)-maritimetină (din Coreopsis maritima şi gigantea); (VI)-metoxi-butina (din Coreopsis grandiflora); (VII)-lanceolatină (din Coreopsis lanceolata şi saxicola); (VIII)-leptosidină (din Coreopsis lanceolata şi saxicola); (IX)-neoplatimenină sau stilopsidină (din Plathymeria reticulata şi din Coreopsis stillmanii) şi (X)-platimenină (din Plathymeria reticulata). Aşa cum se poate observa cu multă uşurinţă, perechile (II)-(III), (IV)-(V) şi (VI)-(VII) se găsesc fiecare în acelaşi taxon (primul caz) sau în aceeaşi taxoni (ultimile două cazuri). Acest fapt dovedeşte, prin el însuşi, că în respectivii taxoni au loc procesele formării auronelor din calcone. Formarea acestora prin acilarea 1,3 dihidroxibenzenului cu acidul (de fapt acilul activat) 3,4 dihidroxi-cinamic este un proces comun. De asemenea interesantă este şi posibila formare a compusului (V) din compusul (III) printr-o hidroxilare la nucleu. Această posibilitate este demonstrată de prezenţa ambilor compuşi într-unul şi acelaşi taxon (i.e. Coreopsis maritima). Din punctul de vedere al structurii flavonice sunt remarcabile anumite trăsături structurale care dovedesc faptul că aceşti compuşi deţin o poziţie metabolică mai de început (ca să nu zicem chiar de fosile biochimice). Aceste trăsături sunt: a. absenţa grupării -OH din poziţia 5; b. existenţa unei componente ligninice cu distribuţie oxidrilică ce corespunde tipului 2; c. absenţa metilării grupelor -OH ale componentei ligninice (metilarea se produce din contră la una din grupele -OH ale nucleului floroglucinic). Asupra acestei ultime reacţii de metilare credem că planează suspiciunea de caracter interdictiv. Pentru moment nu putem face încă nici o precizare care anume este obiectul interdicţiei. Presupunem că este vorba de o manevră anti orto chinonică, formarea unei asemenea structuri putând concura cu uşurinţă formarea unei structuri de tip *p*-QM-ic, esenţială în mecanismul formării structurii antocianice. Reţinem de asemenea din figura 2 ca şi în cazul perechilor (I)-(II) şi (VI)-(VII) un nou exemplu al conversiei calconelor în flavanone. Este vorba despre perechea (IX)-(X), ambii compuşi fiind prezenţi în acelaşi taxon (Plathymeria reticulata). Aceste trei exemple se constituie în probe directe în favoarea existenţei unei rute metabolice care explică posibilitatea conversiei calconelor în antociani de tip ancestral (fără grupare -OH în poziţia 3). În fine, pentru a încerca să înţelegem în mod corect cele două căi metabolice ca şi legăturile dintre ele, este potrivit să se treacă la examinarea punctelor de pornire ale acestor căi. De aceea, pentru început vor fi prezentate în figura 3, auronele.

Compuşii în ordinea prezentării lor sunt următorii: (XI)-mesopsina (din Maesopsis eminii); (XII)-aurensidina (din Anthirrinum majus); (XIII)-rengasina (din Melanorrhea sp.); (XIV)-sulfuretină (din Coreopsis maritima, Butea frondosa, Dhalia variabilis, Bidens laevis şi Cosmos bipinatus şi sulphureus); (XV)-maritimetină (din Coreopsis maritima, tinctoria şi gigantea); (XVI)-leptosidină (din Coreopsis grandiflora, lanceolata şi saxicola) şi (XVII)-penta hidroxi aurona (din Helichrysum bracteatum). Din examinarea structurii acestor compuşi se poate observa faptul că ei sunt, în principal, de două categorii. În partea stângă a figurii se găseşte prima serie, care se caracterizează

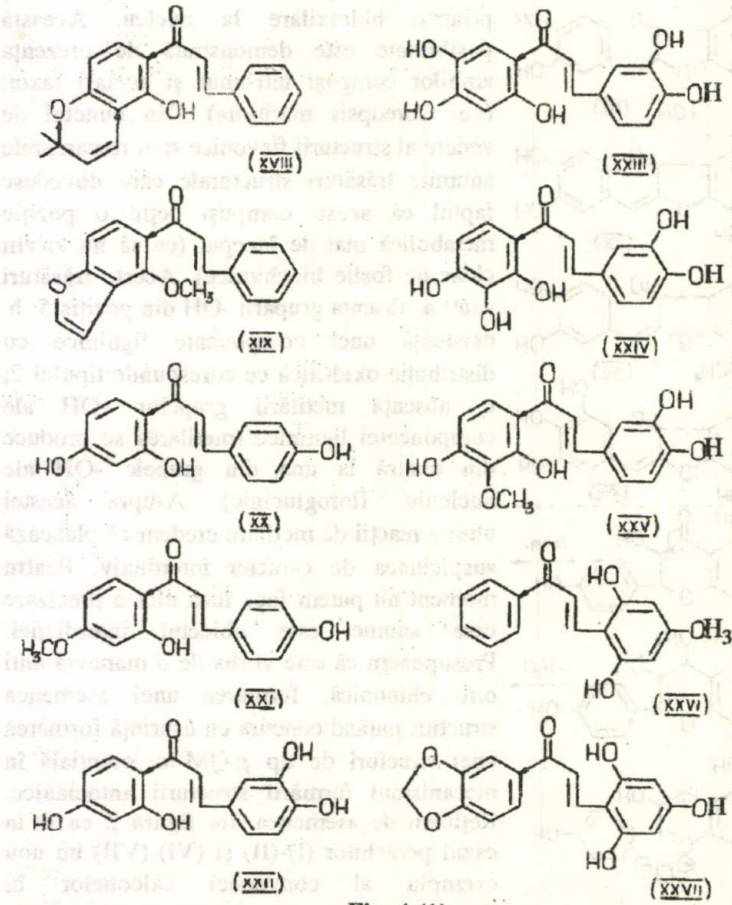


Fig. 4 (1)

prin aceea că acești compuși sunt derivați floroglucinici și pe care îi considerăm a fi forma cea mai evoluată a auronelor. Compusul (XI) care nu este propriu-zis o auronă, se poate transforma însă cu multă ușurință într-o auronă, prin eliminarea unei molecule de apă și formarea unei legături duble (conform liniei punctate din formulă). Acest fapt însă ridică și problema adiției apei la legătura dublă auronică. Compușii formați, de tipul compusului (XI), sunt de fapt niște semiacetali. Formarea unor asemenea compuși ar putea fi calea desfacerii legăturii eterice a heterociclului auronic. Mica săgeată amficefală, care secționează legăturile, care s-ar rupe într-un asemenea proces, ca și liniile punctate paralele cu ea (și care semnifică legăturile noi formate) ilustrează cursul acestui proces, al cărui rezultat va fi formarea unui compus dicetonic. Enolizarea noii grupe CO, adiția la gruparea fenolică -OH vecină și în final deshidratarea vor conduce la trecerea spre izomerul de valență deja menționat, adică flavona sau din contră la izomerul ei en-diolic a cărui legătură dublă ar putea migra apoi în poziția flavonolică tipică. În fine, cu referire la această primă categorie de aurone, vom face observația că atunci când are loc procesul metilării, cum se întâmplă în cazul compusului (XIII), ea se produce la gruparea fenolică -OH din poziția 5, pe care în acest fel (prin derivatizare) o anulează. Cu alte cuvinte această grupă OH este cea la care se poate renunța, ea neavând probabil de jucat un rol important în transformările la care ne referim. De altfel, în transformările descrise în figura 3, această grupare are o participare strict radicalică (în sensul conceptului funcțiune-radical). În cea de a doua grupă de aurone situația grupei fenolice -OH din poziția 5 este încă și mai bine definită. Aici ea lipsește. În acest fel apare seria compușilor (XIV), (XV) și (XVI), care însă nu reprezintă nimic surprinzător, ci mai curând un fenomen normal în categoria mai largă a compușilor $C_6(Ar)$-C_3-C_6-(Ar) la care există de regulă structuri floroglucinice (așa cum au fost denumite de noi) cu grupare -OH fenolică în poziția 5 sau fără. Ceea ce este cu adevărat interesant în cazul acestor compuși este faptul că acești compuși sunt caracteristici aceluiași grup taxonomic (Coreopsis). Procesul hidroxilării prin care din compusul (XIV) se obține compusul (XV) are loc în unul și același taxon: Coreopsis maritima. În fine, metilarea acestei grupe OH se produce tot într-un Coreopsis și constituie un proces interdictiv prin care noua grupă -OH este anulată din punctul de vedere al potențialului său orto-chinogen (care ar putea interfera, probabil, în unele procese implicate în conversia auronelor). În fine, ultimul tip de aurone, reprezentat prin compusul (XVII) este deosebit de interesant prin faptul că se deosebește fundamental de primele două prin repartiția grupelor OH fenolice ale componentei floroglucinice. Această situație, deși neobișnuită (și de fapt incompatibilă cu mecanismele propuse de noi), prezintă totuși unele analogii cu alte situații deja discutate, așa cum este cazul felamuretinei [2]. Totuși, privind chestiunea existenței auronelor în general (și procedând oarecum și anticipativ) trebuie reținut faptul că acești compuși nu sunt extrem de frecvenți și deci extrem de diversificați în natură. În această privință apare ca foarte interesant faptul că un alt grup din care ele s-ar forma prin oxidare (i.e. calconele) este pe departe mai bine reprezentat în natură. Acest fapt, asociat cu analiza structurii lor

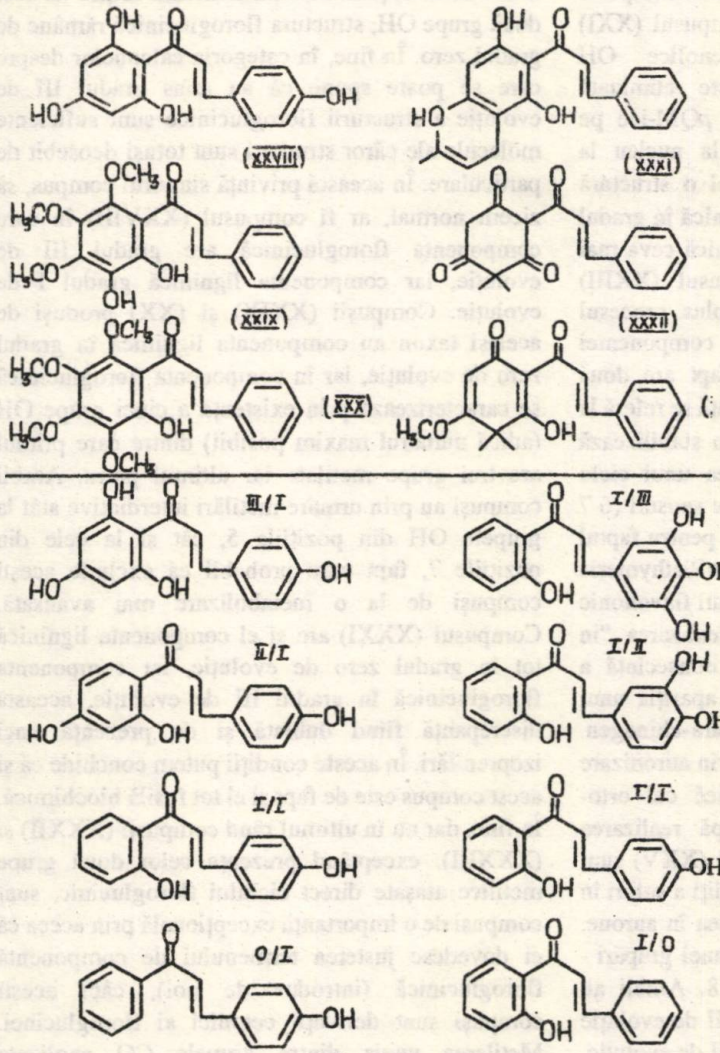


Fig. 4 (2)

(a calconelor), în rândul cărora se pot găsi multe adevărate fosile biochimice, sugerează insistent poziția metabolică mai timpurie a calconelor în raport cu auronele. Examinarea structurii acestor compuși va fi de natură să ilustreze aceste considerații și poate să mai aducă și alte precizări. În figura 4 sunt prezentate structurile celor mai importante calcone. Ordinea prezentării are o anumită semnificație.

Prin urmare, în ordinea prezentării lor, compușii sunt următorii: (XVIII)-lonchocarpina (din Lonchocarpus sericeus); (XIX)-pongamolul (din Pongamia glabra și Tephrosa lanceolata); (XX)-izo-liquirtigenină (din Dhalia variabilis și Glycyrrhiza glabra); (XXI)-metil-i-liquirtigenina (din Xanthorroea australia); (XXII)-buteină (din Butea frondosa); (XXIII)-neoplatimenina (sau stilopsidină, din Neoplathymeria reticulata și Coreopsis stilmanii); (XXIV)-ocanină (din Coreopsis maritima și gigantea); (XXV)-lanceolatină (din Coreopsis lanceolata și saxicola); (XXVI)-grifitină (din Pinus griffithii); (XXVII)-hisopină (din Herba hissopi și Capsella bursa pastoris) (XXVIII) salipurpurol (din Salix purpurea); (XXIX)-pedicină și (XXX)-pedicelină (ambele din Didymocarpus pedicellata); (XXXI)-xantohumol (din Humulus lupulus); (XXXII)-ceropten (din feriga Pityrogramma vascularis) și (XXXIII)-metil ceropten (din Pityrogramma vascularis și Ceropteres triangularis). În afară de faptul, deja menționat, că unele din aceste calcone suferă conversii evidente în aurone (după un mecanism dehidrogenant destul de interesant și care ar putea fi considerat strămoșul proceselor dehidrogenante de tip: 2Ar-H Ar-Ar + 2H și Ar-OH + Ar-H Ar-O-Ar + 2H) ar mai fi de reținut multe alte concluzii care se impun la o sumară examinare a structurii lor. Astfel compusul (XVIII) poate fi considerat o adevărată fosilă biochimică deoarece face legătura metabolismului izoprenic (izoprenilare piranozică, poate cea mai simplă izoprenilare ciclizantă) cu metabolismul calconic primar (acest compus este lipsit de grupă fenolică -OH în poziția 5, având deci o componentă floroglucinică rudimentară și de asemenea posedă o grupare fenil nehidroxilată, adică o componentă ligninică aflată în stadiul zero de evoluție). Compusul (XIX) este încă și mai interesant și de asemenea este o fosilă biochimică deoarece: a. are o componentă floroglucinică rudimentară (fără grupare fenolică -OH în poziția 5); b) are gruparea fenolică OH din poziția 7 eliminată de la orice posibilitate de *p*-QM-izare, printr-un proces concurent de furanizare; c. are structura ligninică în gradul zero de evoluție; d. are o metilare interdictivă la gruparea fenolică OH din poziția 1 (considerând sistemul flavonic de numerotare) care exclude atât procesul de hidrogenant de formare a structurii auronice, cât și izomerizarea prin autoadiție a grupei fenolice OH la legătura dublă, care ar conduce la formarea unei flavanone (așa cum fac multe calcone) și cum deja am exemplificat în figura 2). Compușii (XX) și (XXI) ar constitui un caz tipic de calcone în care structura floroglucinică este de gradul II (deci rudimentară),

iar structura ligninică de gradul I abia la începutul evoluției sale. De reținut pentru compusul (XXI) metilarea interdictivă a grupei fenolice -OH numărul 7 (prin care proces este eliminată posibilitatea formării unei structuri *p*QM-ice pe calea unei migrații prototrope de la nucleu la catenă). Compusul (XXII) este și el o structură arhaică având componenta floroglucinică în gradul II de evoluție, dar componenta ligninică ceva mai evoluată (gradul II). Pentru compusul (XXIII) situația se menține, dar apare în plus procesul hidroxilării suplimentare a componentei floroglucinice în poziția 6. Acest fapt are două tipuri de consecințe. O primă consecință se referă la gruparea OH din poziția 7 pe care o stabilizează printr-o L_H care determină formarea unui ciclu chelatic ce se poate realiza în amebele sensuri (6 7 sau 7 6). Compusul este interesant și pentru faptul că se găsește în același taxon (Plathymeria reticulata) în care se găsește și derivatul flavononic corespunzător, ceea ce dovedește realizarea "in vivo" a acestei reacții. O a doua consecință a prezenței acestei grupe o constituie apariția unui potențial orto și a unui potențial para-chinogen. Dacă cel de al doilea va fi suprimat prin auronizare sau prin flavanonizare, primul, adică cel orto-chinogen, va persista chiar și după realizarea acestor procese. Compușii (XXIV) și (XXV) sunt ca și compusul (XXII) compuși dovediți a suferi în taxonii în care se găsesc, transformarea în aurone. Caracteristică pentru ei este apariția unei grupări -OH și respectiv $-OCH_3$ în poziția 8. Ambii au componentă floroglucinică în gradul II de evoluție și componentă ligninică tot în gradul II de evoluție. În fine, seria calconelor cu grad de evoluție redus al componentei floroglucinice se încheie cu compușii (XXVI) și (XXVII) care prezintă trăsături deosebite, interesante, care fac din ei autentice fosile biochimice. Astfel, compusul (XXVI) are componentă floroglucinică în gradul zero de evoluție, adică nu are nici o grupare OH fenolică, ceea ce exclude orice posibilitate de reacție pe linia transformărilor caracteristice descrise mai sus. Componenta ligninică prezintă o repartizare absolut bizară a acelor trei grupe OH, amintind mai curând structura floroglucinei. Procesul metilant este în mod cert unul interdictiv. În schimb celelalte două grupe fenolice -OH, ca și în cazul compusului (XXVII) ar putea reacționa cu legătura dublă formând o structură furanică. La acest ultim compus este remarcabil amplasamentul celor două grupe OH din structura floroglucinică. Aceasta, pe lângă că sunt imobilizate prin combinarea cu CH_2O, au și poziții din care nu sunt posibile reacții de formare a unei aurone sau a unei flavonone, astfel încât deși în această structură inițial au fost două grupe OH, structura floroglucinică rămâne de gradul zero. În fine, în categoria calconelor despre care se poate spune că au atins gradul III de evoluție a structurii floroglucinice sunt suficiente molecule ale căror structuri sunt totuși deosebit de particulare. În această privință singurul compus, să zicem normal, ar fi compusul (XXVIII) în care componenta floroglucinică are gradul III de evoluție, iar componenta ligninică gradul I de evoluție. Compușii (XXIX) și (XX) produși de același taxon au componenta ligninică în gradul zero de evoluție, iar în componenta floroglucinică se caracterizează prin existența a cinci grupe OH (adică numărul maxim posibil) dintre care primul are trei grupe metilate iar ultimul patru. Ambii compuși au prin urmare metilări interdictive atât la grupele OH din pozițiile 5, cât și la cele din pozițiile 7, fapt care probabil că exclude acești compuși de la o metabolizare mai avansată. Compusul (XXXI) are și el componenta ligninică tot în gradul zero de evoluție, iar componenta floroglucinică în gradul III de evoluție, această discrepanță fiind dublată și de prezența unei izoprenilări. În aceste condiții putem conchide că și acest compus este de fapt și el tot fosilă biochimică. În fine, dar nu în ultimul rând compușii (XXXII) și (XXXIII), exceptând prezența celor două grupe metilice atașate direct ciclului floroglucinic, sunt compuși de o importanță excepțională prin aceea că ei dovedesc justețea termenului de componentă floroglucinică (introdus de noi), căci acești compuși sunt derivații cetonici ai floroglucinei. Metilarea uneia dintre grupele CO enolizate determină pentru compusul (XXXIII) o structură particulară de tip chinonic. Este absolut normal să admitem formarea compusului (XXXIII) din compusul (XXXII) printr-un proces metilant. Componenta ligninică aflată în gradul zero de evoluție este și ea un argument în favoarea considerării acestor compuși drept cele mai tipice fosile biochimice. Ar mai trebui să facem precizarea (deosebit de importantă în concepția noastră) că acești compuși vin cu adevărat de la începuturile evoluției acestui metabolism deoarece taxonul, care îi produce, este o plantă inferioară (o ferigă) pentru care nici nu ar fi fost de așteptat o conduită metabolică foarte rafinată și un potențial informațional prea ridicat. Dacă ar trebui să facem o comparație (și credem că ea are sens), am putea spune că auronele sunt cu mult mai puțin reprezentate decât calconele, acesta putând fi rezultatul rapidei conversii a auronelor dar și faptului că în privința calconelor se poate afirma că sunt mai vechi decât auronele și din punct de

vedere metabolic le preced. Calconele conţin un număr foarte mare de termeni aflaţi în gradul II de evoluţie a structurii floroglucinice, ajungându-se chiar la situaţia de a exista chiar şi termeni aflaţi în gradul 0 (chiar şi dintre cei hidroxilaţi). Componenta ligninică nu trece de gradul II de evoluţie, uneori apărând chiar componente trihidroxilate cu configuraţie floroglucinică. Foarte caracteristică pentru aceşti compuşi este marea frecvenţă a fosilelor biochimice ca şi neatingerea gradelor maxime de evoluţie ale celor două componente (ligninică şi fluoroglucinică) precum şi diferenţa apreciabilă dintre ele. Dacă ar fi să enumerăm situaţia gradelor de evoluţie a compuşilor prezentaţi în formula F L (structură floroglucinică faţă de structura ligninică) situaţia ar putea fi descrisă astfel: II/0; "0"/0); II/I; "I"/I; II/II; II/II; II/II; II/II; 0/"I"; "0"/"I"; III/I; III/0; III/0; III/0; "II"(III)/0. şi "II"(III)/0. În acest sens credem că este o concluzie deosebit de interesantă aceea că tocmai compuşi cu cele mai omogene raporturi ale gradelor de evoluţie, respectiv (XXII). (XXIII), (XXIV) şi (XXV), adică II/II şi suficient de avansat totodată, sunt cei care se înscriu în mod vizibil în cele două căi metabolice caracteristice. În lumina celor constatate de noi până acum apare drept condiţie minimă a metabolizării acestor compuşi atingerea în componenta floroglucinică a unui grad de evoluţie II (şi evident gruparea -OH fenolică numărul 7, adică cea caracteristică, să nu facă obiectul unui proces interdictiv metilant sau ciclizant, fie el izopreno-piranic fie el izopreno-furanic). Pentru o cât mai bună înţelegere a chestiunii gradului de evoluţie a celor două unităţi structurale (floroglucinică, F, şi ligninică, L), în figura 4 au fost prezentate şase structuri în care se pot observa gradele de evoluţie ale celor două structuri. Totodată, deasupra fiecărei structuri este prezentat raportul F/L al gradelor de evoluţie. Se observă că în stânga sunt prezentate în ordine scăzătoare gradele de evoluţie ale structurii floroglucinice în condiţiile menţinerii aceluiaşi grad de evoluţie, adică (I), al componentei ligninice. În partea dreaptă, din contră, sunt prezentaţi în ordinea scăzătoare a gradelor de evoluţie ale structurii ligninice în condiţiile menţinerii aceluiaşi grad de evoluţie, adică (I), al componentei floroglucinice. Reveniond însă la chestiunea drumului calconelor şi în paralel cu el a drumului auronelor şi considerând o cale de reacţie care începe cu un proces de condensare a floroglucinei cu diferite structuri acil-hidroxicinamice trecând prin calcone şi apoi mergând pe drumul auronelor, aşa cum l-am prezentat mai sus, dorim să facem precizarea că în secvenţa de reacţii prezentate de noi, formarea unei structuri *p*-QM-ice intervine în mod hotărâtor în etapa finală (a trecerii spre structura antocianică) stabilind configuraţia caracteristică a heterociclului. Acest fapt ar explica şi necesitatea prezenţei grupei OH din poziţia 7 ca şi (în acelaşi timp) felul în care dispare oxigenul (cetonic, apoi oxidrilic) din poziţia 4 (unde prezenţa grupei -OH ar avea drept consecinţă formarea imediată a structurii flavonice în dauna celei antocianice). De asemenea reţinem ca deosebit de important faptul că în cazul calconelor cu grad maxim de evoluţie a componentei floroglucinice, gradul de evoluţie al componentelor ligninice este în mod preponderent zero şi numai în mod excepţional I. În asemenea condiţii compuşii nu au şanse de evoluţie prea mari pe drumul căii metabolice a auronelor. În fine, faptul că se constată existenţa evoluţiei compuşilor cu raport F/L de II/II, sugerează concluzia că pentru a putea participa la metabolismul caracteristic calconelor trebuie să îndeplinească două condiţii una de omogenitate şi alta de grad global de evoluţie. Cu alte cuvinte pentru a putea participa la procesele metabolice caracteristice calconele trebuie să manifeste o anumită omogenitate structurală nefiind admisibil faptul că o anumită parte a moleculei să fie foarte evoluată în timp ce alta, din contră, să se afle în gradul zero de evoluţie. De asemenea chiar în condiţiile în care molecula calconei ar manifesta un grad mare de omogenitate (adică chiar şi identitatea celor două valori) dar cu valorile celor doi indici nu foarte scăzute (exemplu 0/0 sau I/II) calconele respective nu vor putea participa la procesele metabolice caracteristice.De abia de la raportul II/II procesele respective sunt posibile. Este foarte posibil ca valoarea minimă de II să fie impusă tocmai de componenta floroglucinică datorită condiţionării minime pe care o reprezintă pentru realizarea structurilor cetoflavenice pe care le consideră fundamentale pentru aceste metabolisme. De altfel în acest sens pledează nu numai prezenţa în cele mai multe serii de compuşi ale celor două categorii (5,7 dihidroxi şi 7 hidroxi) dar de asemenea şi absenţa unei a treia categorii (5 hidroxi). Examinarea seriilor de până acum a apărut să sprijine aceste concluzii. Pentru verificarea acestor concluzii ca şi pentru a depista eventualele noi implicări ale sistemelor *p*QM-ice ne vom concentra pe viitor atenţia asupra unor izo-aurone (i.e. flavonele şi ne vom referi desigur şi la hidroxiflavanone) şi de asemenea asupra flavonolilor.

Bibliografie

1. ZAMFIR M., Rev. Chim. (Bucureşti), **46**, nr. 2, 1995, p. 179
2. BODEA C., "Biochimia vegetală" vol. II, Ed. Academiei R.S.R., 1965, p. 988
3. ZAMFIR M., Rev. Chim. (Bucureşti), **45**, nr. 11, 1994, p. 1024

Manifestări ştiinţifice internaţionale

Calendarul manifestărilor ştiinţifice

International Metallography Conference
● **(Conferinţa internaţională de metalografie)**
Colmar (Belgia)
10-12 mai 1995
Organizată de ASM-International Europe şi Societatea Internaţională Metalografică, conferinţa va aborda noile tehnici şi aplicaţii ale microscopiei, analiza imaginilor, fractrografia, dezvoltările preparărilor metalografice etc.
Informaţii: ASM International Europe.
75 rue de l'Orme, B-1040, Bruxelles, Belgia
Tel: +32(2) 736 5211
Fax: +32(2) 733 43 84

*

Carbohydrate Mimmics
● **(Carbohidraţi mimici)**
Strasbourg (Franţa)
15-18 mai 1995
Prima Euroconferinţă despre chimia şi biochimia analogilor glucidelor are ca temă: sinteza chimică, evaluarea biologică, aspectele conformaţionale ale analogilor glucidelor, inclusiv mono-şi oligozaharidele, ciclitolii, nucleosidele şi nucleotidele.
Informaţii: Yves Chapleur
ECCMD, Université Henry Poincareé-Nancy 1, BP 239, 54 506 Vandoeuvre
Tel: 83.91.23.55
Fax:. 83.91.24.79

*

● Pesticide Chemistry for Sustainable Agriculture
(Chimia pesticidelor pentru o agricultură durabilă)
Budapesta (Ungaria)
15-18 mai 1995
A 5-a Conferinţă europeană despre chimia şi protecţia mediului consacrată perspectivelor secolului XXI, este organizată în comun de grupa de lucru de chimie şi mediu a Federaţiei Societăţilor de Chimie Europeană şi Societatea de Chimie Ungară.
Informaţii: Conference Secretariat. Hungarian Chemical Society, H-1827, Budapest, Fö u. 68, Hongrie
Tel: + 36 (1) 201 6883
Fax: + 36 (1) 201.80 56

*

● **SFT 95**
Poitiers (Franţa)
17-19 mai 1995
Întâlnirea anuală a termicienilor consacrată în special, termicei omului şi mediului sau apropiat.
Informaţii: François Penot,
LET/ENSMA, BP 109, Chasseneuil du Poitou,
86960 Futuroscope
Cedex. Fax: 49.49.81.01

*

● **Mediterraneanchem**
Tarente (Italia)
23-27 mai 1995
Conferinţa internaţională de chimie şi a Mării Mediterane este organizată de Societatea de Chimie Italiană şi Consiliul Naţional al Cercetării. Din program: ciclurile biochimice, contaminarea mediului înconjurător, calitatea apelor din jurul coastelor; petrolul, mările şi zonele de coastă; banca de date a mediului înconjurător.
Limba = engleză
Informaţii: Franco Dell'Erba, Via Otranto 3.74 100 Tarente, Italia
Tel: + 39(99) 453.20.47
Fax: +39(99) 452.56.73

*

● **Gecom - Concoord 1995**
Saint-Jacut-de-la-Mer (Côte d'Armor)
28 mai-1 iunie 1995
A 3-a ediţie a reuniunii comune Gecom-Concord este organizată de Laboratorul de Chimia metalelor de tranziţie şi sinteză organică URA CNRS 415
Informaţii: H Le Bozec. Laboratoire de chimie des complexes de metaux de transition et synthése organique.
Université de Rennes 1, Beaulieu, 35042
Rennes Cedex Tel: 99.28.6281, 99.28.67.29
Fax: 99.28.16.46

*

● 9-e Journées Franco-Belges de Pharmacochimie
(Al 9-lea Colocviu al zilelor franco-begiene de farmacochimie)
Lille (Franţa)
1-2 iunie 1995
Colocviul anual are ca temă concepţia în realizarea farmacochimiei; este plasat sub egida Institutului de Chimie farmaceutică din Lille (Franţa) şi este organizat cu concursul Institutului Gilkinet de la Universitatea din Liège (Belgia) şi a Şcolii de farmacie de la Universitatea Catolică din Louvain (Franţa). În program: utilizarea unui model de origine naturală şi sintetică, utilizarea de instrumente biochimice şi informatice.
Informaţii: Institut de Chimie Pharmaceutique,

secrétariat des Journées, rue du professeur Laguesse, BP 83, 59006 Lille Cedex.
Tel: 20.96.40.40 poste 42 56 sau 42 19
Fax: 20.95.90.09

*

● Loss Prevention and Saftey Promotion in the Process Industries (**Prevenirea pierderilor şi promovarea siguranţei în procesele industriale**).
Anvers (Belgia)
6-9 iunie 1995
Informaţii: Ingenieurshuits vzw, Desguinlei 214, B-2018, Anwerpen, Belgique
Tel: + 32(3) 216.09.96
Fax: + 32(3) 216.06.89

*

● 14 th North American Meeting on the Catalysis Society (**A 14-a Adunare a Societăţii de Cataliză din America de Nord**)
Snowbird, UT (SUA)
10-16 iunie 1995
Informaţii: F.V. Hanson, Department of Chemistry and Fuel Engineering, University of Utah.
3 290 MEB, Salt Lake City, UT. 84112, USA

*

● **PREP '95**
Washington DC (SUA)
11-14 iunie 1995
Simpozionul internaţional regrupează o expoziţie şi ateliere de cromatografie preparativă, de schimb ionic şi procedee de absorbţie/adsorbţie. Simpozionul este prezidat de Georges Guiochow.
Informaţii: Prep. '95. Mis. Janet Cunningham, c/o Barr Entreprieses, 10120 Kelly Road. box 279, Walkersville.
Maryland 21793 USA
Tel: + 1(301) 898.3772
Fax: +1(301) 898.55.96

*

● Plasma Processes CIP '95 (**Procese plasmatice CIP '95**)
Antibes (Franţa)
11-14 iunie 1995
Al 10-lea colocviu internaţional este organizat de Societatea franceză de vid. Din program: ştiinţă şi mecanisme, tehnologia de depozitare a plasmei, gravura cu plasmă şi nanolitografia.
Aplicaţii/compozanţi/procedee,acoperiri metalurgice, polimeri
Informaţii: Societé Française du Vide, 19, rue du Renard, 75004 Paris
Tel: (1)42.78.15.82
Fax: (1)42.78.63.20

*

● IDT '95 - Marchés et industries de l'information DT '95 Paris (Franţa) (**Pieţele şi industriile de informare**)
13-15 iunie 1995
Al 12-lea congres şi expoziţia vor fi consacrate surselor şi tehnologiilor de informaţii profesionale. IDT este organizat de Asociaţia documentariştilor şi bibliotecarilor specializaţi, Asociaţia naţională de cercetare tehnică, Gruparea franceză din industria de informare şi cu concursul Ministerului de învăţământ superior şi al Cercetării.
Informaţii: ADBS
Tel: (1) 43.72.25.25
Fax: (1) 42,72.36.62

*

● ESIS '95 Spetroscopie Infrarouge (**Spectroscopia în infraroşu**)
Lyon (Franţa)
13-16 iunie 1995
Seminarul european Comett este organizat de Laboratorul de materiale plastice şi biomateriale (Lyon 1) şi se desfăşoară sub patronajul Grupului de aplicaţii microspectrometrice, a Grupului francez de polimeri şi a Societăţii franceze de chimie. Au fost reţinute două teme: spectroscopia în infraroşu apropiat şi iniţierea în chimiometrie (13-14 iunie), microscopie FTIR şi FT Raman: instrumentaţii şi aplicaţii (15-16 iunie).
Informaţii: G. Lachenal, Laboratoire des matériaux plastique et biomatèriaux, 43 bd. du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbane Cedex
Tel: 72.43.12.11;
Fax: 72.43.12.49

*

● Sofia Zeolites Meeting '95 (**Simpozion privind zeoliţii**)
Sofia (Bulgaria)
18-25 iunie 1995
Informaţii: Georgi N. Kirov, General Chairman Chair of Mineralogy, Faculty of Geology and Geography, University "Sv. Kl. Ohridski"
15 Tzar Osvobiditel Bldv. 1504 Sofia, Bulgaria

*

● **ENVITEC '95**
Düsseldorf (Germania)
19-23 iunie 1995
Salonul internaţional are ca subiect tehnologia protecţiei mediului înconjurător şi a eliminării deşeurilor.
Informaţii: Promessa, 3 rue du Pont, 28700 Bleury
Tel: 37.31.17.66;
Fax: 37.31.17.64

*

● 7th International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (**A-7-a Conferinţă internaţională privind limitele intergranulare şi interfaze în materiale**).
Lisabona (Portugalia)
Informaţii: M.A.Fortes
Departamento de Materiais
Instituto Superior Tecnico
P-1096 LISABONA Codex, Portugal

*

● Optimisation et plan d'expériences (**Optimizarea şi planul de experienţă**)
Paris (Franţa)
27-28 iunie 1995
Tema colocviului cuprinde: planul experienţelor şi modelarea procedeelor de laborator sau industrii în vederea optimizării lor; optimizarea prin metode directe tip simplex în domeniul aplicării în chimia farmaceutică, în chimia fină, în cosmetice, în chimia polimerilor, în domeniul analizei, în cercetare-dezvoltare, cu controlul calităţii.
Informaţii: Mme C. Iannarelli, Congrès Scientifiques Services, 2, rue des Villarmains, B.P. 124.922.10
Saint Cloud
Tel. (1) 47.71.90.04
Fax:(1) 47.71.90.05

*

● 11-th International Congress on Catalysis (**Al 11-lea Congres International de Cataliză**)
Baltimore, MD (SUA)
30 iunie-5 iulie 1995
Informaţii: Dr. K. Taylor
Physical Chemistry Department
GM NAO Rand D Center
30500 Mound Road
WARREN, MI 48090-9055 USA

*

● International Symposium on Catalysis by Microporous Materials: ZEOCAT '95 (**Simpozionul internaţional privind cataliza materialelor microporoase: ZEOCAT '95**)
Szombathely (Ungaria)
9-13 iulie 1995
Informaţii: Prof. Imre Kiricsi
Applied Chemistry Department, University of Szeged Rerrich B, tér 1, H-6720 SZEGED, Hungary

*

● 35-th Congress of IUPAC (**Al-35-lea Congres IUPAC**)
Istanbul (Turcia)
14-19 august 1995
Informaţii: Prof. A.R. Berkem
35-th IUPAC Congress,
Halaskargazé Caddesi 53.D.8.
80230 HARBIYE - Istanbul, Turkey.

*

● Euroclay '95 - Clays aand Clay Materials Science (**Argile şi Ştiinţa materialelor argiloase**)
Leuven (Belgia)
19-25 august 1995
Informaţii: Prof. P. Grobet
Centrum Voor Oppervlaktechemie en Katalyse
K.V. Leuven, K. Mercierlaan 92.
B-3001, Herverlee, Belgium

*

● **Glico 13**
Seattle, WA (SUA)
20-26 august 1995
Al-13-lea Simpozion despre glicocongueni regrupează 32 minisimpozioane şi conferinţe plenare
Informaţii: Convention Service Northwest. 1809 7-th avenue, suite 1414, Seattle, WA 98101, USA
Tel: +1(206) 292.9198,
Fax: +1 (206) 292.0559

*

● 14-e Congrés International de Cybernetique (**Al-14-lea Congres International de Cibernetică**)
Namur (Belgia)
21-25 august 1995
Congresul este organizat în simpozioane fiecare având o temă specială.
Informaţii: Association Internationale de Cybernetique, Palais des Expositions, avenue Sergent Vrithoff 2 B-5000 Namur, Belgique
tel: +32 (81) 73.52.09
Fax: +32 (81) 74.29.45

*

● Europa - Cat - II: 2nd European Congress on Catalysis (**Europa - Cat II - Al-2-lea Congres European de Cataliză**)
Maastricht (Olanda)
3-8 septembrie 1995
Informaţii: Preşedinte Prof. J.W. Gens, State University of Utrecht, Departament of Inorganic Chemistry, P.O. Box 80 083
NL 3508 TB Utrecht. The Netherlands
Secretariat. Dr. E.G.M. Kuijpers, Engelhard De Meern, b.v.
P.O. Box. 19, NL 3454 ZG de Meern, The Netherlands
Organizator: Van Namen and Westerlaken Congress Organization Services, Congress Secretariat EUROPA-CAT-II
P.O. Box 1558, NL-6501, BN Nigmegen The Netherlands

*

● 8th International Symposium on the Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (**Al 8-lea Simpozion internaţional privind legătura între cataliza omogenă şi eterogenă**)
Balatonfüred (Ungaria)
10-14 septembrie 1995
Informaţii: Sandor Göbölös, 8th SHHC Meeting Budapest Co Ltd., Csalogányutca, 23-25
H-1027, Budapest, Hungary

*

● 3-e Symposium International de Chimie Bioorganique (**Al-3-lea Simpozion internaţional de chimie bioorganică**)
Dagonis (Rusia)
17-23 septembrie 1995
Simpozionul sub egida IUPAC are ca teme: concepţia chimică a moleculelor bioactive, structura şi mecanismul de acţiune, chimia bioorganică a catalizei enzimatice, noi aspecte, mecanisme de recunoaştere biomoleculare etc.
Informaţii: Victor V. Demin, Şeémakin, Institutul de Chimie bioorganică al Academiei Ruse de Ştiinţe, Ul. Mikluho-Maklaia, 16/10, 117871 Moscova
V-437, Rusia
Tel: +71(95) 335.1511
Fax: + 71 (95)310-7007

*

● **Insatechnologies**
Villeurbanne (Franţa)
19-21 septembrie 1995
Salon de tehnici aplicate în industrie
Informaţii: Sepel Com-Insa Technologies, B.P.87, 69683 Chassien Cedex
Tel: 72.22.32.49
Fax: 72.22.32.18

*

● **3-e ECRICE**
Lublin (Polonia)
25-29 septembrie 1995
Urmare a celor două reuniuni de la Montpellier (1992) şi Pisa (1993) a 3-a Conferinţă europeană despre cercetarea în predarea chimiei este organizată sub auspiciile Federaţiei Societăţilor Europene de Chimie şi are ca teme: studiul procedeelor de predare a chimiei, metodologia cercetării în educaţia chimică; noutăţile în învăţământ şi tehnicile de predare; cercetarea în utilizarea diverselor tehnici (video, informatică etc.); criterii de definiţie a educaţiei chimice ca disciplină ştiinţifică.
Informaţii: Roland Lissillour, CSIM-URA 1495.
Université de Rennes 1, campus de Rennes-Beaulieu, 35042 Renne Cedex
Tel: 99.28.62.69
Fax: 99.63.57.04

*

● International Symposium on Zeolites (**Simpozionul internaţional de zeoliţi**)
Nanjing (China)
12-17 octombrie 1995
Informaţii Fugen Dong, Jiuling Petrochemical Co. Jiangsu Petroleum Society
Nanjing, China

*

● International Zeolite Symposium "Zeolites, a Tool for Designing Catalytic Sites" (**Simpozionul internaţional Zeolitic "Zeoliţii, un instrument pentru proiectarea construcţiilor catalitice"**)
Quebec (Canada)
14-19 octombrie '95
Informaţii: L. Bonnevoit, Departament de Chimie, Université Laval; STE-FOY (Quebec), Canada GIK 7P4
Héléne Michel, Genie Chimique-CERPIC, Pavilion Adrien-Pouliot, Université Laval, STE-FOY (Quebec), Canada GIK 7P4
S. Kaliaquine, Departament de Genie Chimique
Université Laval, STE-FOY (Quebec) Canada GIK 7P4

*

● 4th International Natural Gas Conversion Symposium (**Al-4-lea simpozin internaţional de conversia gazului natural**)
Kruger National Park (Africa de Sud)
19-23 noiembrie 1995
Informaţii: M.S. Scurell, Energy-Technology CSIR P.O. Box 395, Pretoria 0001, South Africa.

Recenzie

HERDAN, J.M., Maria GIURGINCA şi Aurelia MEGHEA **"Antioxidanţi"**
Editura Tehnică, Bucureşti, 1995
378 pag., 17 fig., 48 tabele, 1920 ref.

Transformarea compuşilor organici sub acţiunea factorilor din mediul ambiant sau din mediul de lucru poate fi desemnată prin termenul degradare în măsura în care proprietăţile acestor compuşi sunt modificate defavorabil; fenomenul este deosebit de pregnant în cazul polimerilor deoarece, adesea, transformări mici în structura chimică şi/sau masa moleculară alterează mult caracteristicile lor fizice. Oxigenul, prin prezenţa sa în atmosferă, este implicat în cvasi-totalitatea proceselor de degradare de interes practic, iar antioxidanţii reprezintă grupa de substanţe (naturale sau sintetice) care conferă protecţie faţă de degradarea oxidantă.

Aniversarea celor 45 de ani ai Editurii Tehnice a fost însoţită, între altele, de apariţia primei monografii în limba română consacrată acestui subiect. Ansamblul problemelor din acest domeniu este sistematizat în şase capitole, fiecare cu aparatul său bibliografic.

Primul capitol, introductiv, tratează aspectele generale ale degradării oxidante a hidrocarburilor şi polimerilor, introducând noţiunile de bază cu privire la autooxidare, degradarea oxidantă activată termic dar şi cu succinte prezentări ale aspectelor de distrucţie termică, ozonantă şi fotooxidantă.

Principiile generale ale stabilizării cu antioxidanţi constituie subiectul celui de al doilea capitol, expunerea fiind organizată după cum acţiunea inhibitoare a antioxidantului intervine în faza de iniţiere, propagare sau de ramificare a reacţiei înlănţuite a degradării oxidante. De interes deosebit, teoretic şi practic, este subcapitolul consacrat sinergismului antioxidanţilor.

Capitolul al treilea se ocupă de clasele de antioxidanţi şi mecanismele lor de acţiune: antioxidanţi fenolici, antioxidanţi aminici, compuşi cu sulf, compuşi cu fosfor, nitrone, antioxidanţi conţinând atomi ai unor metale, antioxidanţi macromoleculari. Aceste informaţii sunt completate, în capitolul următor, cu datele asupra structurii electronice şi asupra proprietăţilor fizico-chimice ale celor mai importante clase de antioxidanţi: fenolici şi aminici.

Ponderea cea mai mare în structura lucrării revine metodelor de sinteză a antioxidanţilor, care sunt prezentate în capitolul al cincilea, organizat după structura chimică. Între acestea, atenţia principală este acordată derivaţilor fenolici şi derivaţilor aminici, atenţie pe deplin justificată de importanţa lor în practica actuală.

Ultimul capitol trece în revistă, foarte succint, aplicaţiile antioxidanţilor în stabilizarea compuşilor macromoleculari, a unor produse petroliere (carburanţi, lubrifianţi), alimente, cosmetice, produse farmaceutice şi altele; se discută acţiunea biologică a antioxidanţilor şi acţiuni farmacologice diverse. Desigur, utilizările antioxidanţilor se discută pe larg în literatura de specialitate a fiecărui domeniu dar o mai mare amploare acordată acestui capitol credem că ar fi sporit interesul şi ar fi atras un cerc mai larg de cititori către această carte, oricum deosebit de valoroasă prin conţinutul ei.

Aşa cum se spune, cărţile au soarta lor şi ne permitem să apreciem că lucrarea de faţă este destinată să devină o carte de referinţă în domeniu. La aceasta meritul revine colectivului de autori, specialişti cunoscuţi şi recunoscuţi care valorifică în paginile volumului de faţă munca de mulţi ani în domeniu, puterea de analiză şi de sistematizare a informaţiilor, ampla experienţă personală.

Remarcăm cu plăcere şi ţinuta grafică a cărţii, favorizată de tehnica de editare computerizată dar şi de grafica inspirată a copertei, în ansamblu de munca şi atenţia consacrate de d-na ing. Cecilia Simion - editor cu experienţă al cărţilor din domeniul chimiei.

G. IVAN

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472.101.600.680, B.C. Română, Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

SOCIETATE SPECIALIZATĂ ÎN
CERCETAREA DOCUMENTARĂ
ŞI ANALIZA INFORMAŢIILOR

INFORMAŢIA ÎNSEAMNĂ PUTERE !

- Dacă vreţi să fundamentaţi temele pe care vi le-aţi propus în programul dvs. de retehnologizare
- Dacă vreţi să comparaţi performanţele tehnico-economice obţinute într-o anumită instalaţie cu cele realizate pe plan mondial
- Dacă vreţi să cunoaşteţi căile de valorificare a unor produse secundare
- Dacă vreţi să ştiţi care sunt tendinţele de orientare şi dezvoltare în lume în unităţi cu profil de fabricaţie asemănător cu unitatea dvs.
- Dacă vreţi să fiţi informaţi cu privire la cele mai noi soluţii de eliminare a poluării mediului
- Dacă simţiţi nevoia obţinerii unui material documentar de cea mai strictă actualitate pentru instruirea personalului dvs. în domeniul marketingului şi managementului
- Dacă doriţi ca deciziile dvs. de conducere să asigure întotdeauna o eficienţă maximă a activităţilor din unitate

APELAŢI LA SERVICIILE

SOCIETĂŢII COMERCIALE CHIMINFORM DATA S.A.

UNDE VĂ STAU LA DISPOZIŢIE SPECIALIŞTI CU EXPERIENŢĂ ÎN DOMENIUL CHIMIEI ŞI PETROCHIMIEI CARE VĂ POT AJUTA SĂ FIŢI ÎNTOTDEAUNA BINE DOCUMENTAŢI ÎN DOMENIUL DVS. DE ACTIVITATE

Adresa noastră este Calea Plevnei 139, 77131 Bucureşti 6; C.P. 12-202;
tel: 40+(0)1 637 22 01; 615 63 09; 637 66 25;
637 66 95; 637 67 70; 637 67 75
fax: 40+(0)1 312 31 60; telex: 10317

CAPITAL S.A.

An affiliate of Wasserstein Perella & Co. Inc.

- MERGERS & ACQUISITIONS
- PRIVATIZATION
- INVESTMENT FUND MANAGEMENT
- PROJECT FINANCING
- CORPORATE FINANCE

Contact person: Doina Fülop
21 Tudor Arghezi Str. 6th Floor, Bucharest, Romania
Tel. (401) 210 7660/210 7680
Fax. (401) 210 7745

E 1446

CHIMINFORM DATA S.A.

Iunie 1995, vol.46
Chem. Abs.
RCBUAU 46 (6) - 1995
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECŢIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

6 '95

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

ROMANIA;
3700 ORADEA;
ȘOS. BORȘULUI 35

SINTEZA® SA

TEL: 059/140130
TELEX: 34377
FAX: 162224

THROUGH ITS BRANCHES EXPORTS PROPER PRODUCTS ALL OVER THE WORLD

■ SC SINTOR SA

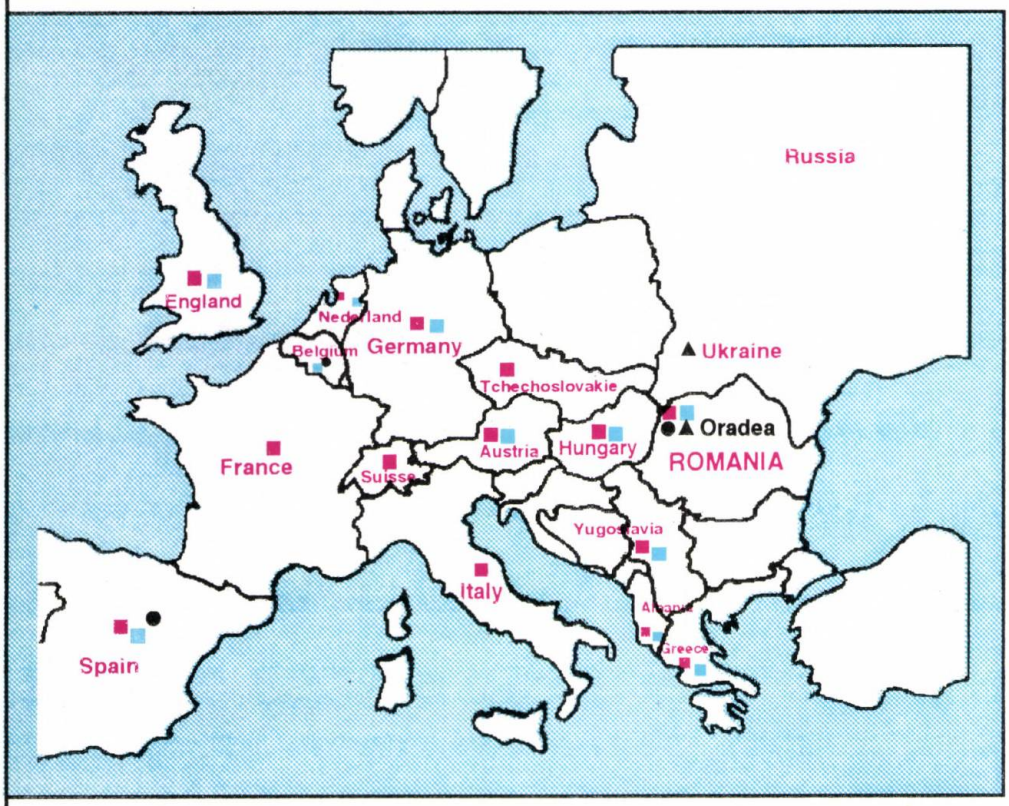
3700 ORADEA, ȘOS. BORȘULUI 35,
FAX: 163873

- SALICYLIC ACID
- ACETYLSALICYLIC ACID
- BENZOIC ACID
- SODIUM BENZOATE
- MALATHION
- DIMETHOATE
- ALKYL HALIDES
- FLOTATION COLLECTORS

■ SC CHIMPROD SA

3700 ORADEA, STR. CHIMIEI 3-5,
FAX: 163933

- SALICYLIC ACID
- ACETYLSALICYLIC ACID
- BENZOIC ACID
- SODIUM BENZOATE



COUNTRIES FROM OTHER CONTINENTS

- Korea
- Singapore
- Hong Kong
- Vietnam
- Indonezia
- USA
- Thailand
- Jordan
- Egypt
- Japan
- Libia

● SC PIGMENTI SA

3700 ORADEA, ȘOS. BORȘULUI 35,
FAX: 154827

- GREEN CHROMIUM OXIDE
- ZINC PHOSPHATE
- ZINC CHROMIATE
- BARIUM CHROMIATE
- ANTICORROSIVE IRON OXIDES
- STABILIZERS FOR PLASTICS INDUSTRY

▲ SC SINTEZA COLOR SA

3700 ORADEA, STR. CLUJULUI 159,
FAX: 118679

- MINIMUM - BASED ALKYDIC PRIMERS
- OIL PAINTS
- ALKYDIC RESIN - BASED PAINTS

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR ÉS KÖZPONT 1883 ORSZÁGOS

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

iunie 1995
vol. 46, pag. 509 - 610
Chem. Abs.:
RCBUAU 46 (6) 509 - 610 (1995)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACȚIE

PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, IOSIF RĂDULEȚ, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

6

Ș. AGACHI și E. VASS	513-521	Conducerea optimală a procesului de fabricare a metanolului
I. ILIUȚĂ, A. LUPU și M. BULEARCĂ	522-525	Valorificarea unor amestecuri de acizi dicarboxilici alifatici I.Esterificarea acizilor adipic și glutaric cu *n*-butanol și 2-etilhexanol cu determinarea ordinelor parțiale de reacție
I. PONORAN, L. PAPAHAGI și V. MIHĂILĂ	526-529	Studiul mecanismului de reacție în procesul de oxidare a *n*-alcanilor cu atomi marcați
R. PODE, G. BURTICĂ, A. IOVI V. PODE și T. MIHALACHE	530-533	Studiul asupra schimbului ionic al Zn^{2+} și Cu^{2+} pe zeolit clinoptilolitic
M. GHEORGHIȘOR, D. TODOR și D. ȘTEFĂNESCU	534-539	Obținerea de compuși ternari și cuaternari utilizați la sinteza nitrurii de bor cu structură cristalină cubică
A. DOBROVICESCU	540-546	Comportarea instalației criogenice de refrigerare de tip Claude în condițiile funcționării optime a treptei de laminare
R.V. ROMAN și R. Z. TUDOSE	547-564	Fenomene de transfer în vase cu amestecare 1. Aspecte hidrodinamice în sisteme eterogene
L. DĂMĂCEANU	565-575	Calculul numărului minim de talere într-o coloană de distilare discontinuă a unui amestec ideal format formal dintr-un număr infinit de componenți
O. RADOVICI și P. DROB	576-580	Influența peliculelor organice asupra comportării electrochimice a suportului metalic
C. SÂRBU, C.CIMPOIU și T. HODIȘAN	581-584	Studiu aminoacizilor liberi din extracte de plante I. Separarea și identificarea aminoacizilor liberi prin cromatografie pe strat subțire
G. MITRU, O. CIOBANU, I. SAVU, V. DINESCU, P. PUȘCAȘU, M. SONU și T. SAVU	585-590	Studii privind identificarea și dozarea prin chemiluminescență a *o*-clorbenzilidenmalononitrilului
O. IULIAN, M. ILIUȚĂ, L. HAMPLEA și G. LINTEȘ	591-593	Curbe de etalonare indice de refracție-compoziție pentru amestecuri lichide omogene apă - component organic
C. PĂTROESCU, M. BĂNICERU A. POPESCU și M. PLENICEANU	594-600	Separarea compușilor din acetatul de etil prin GLC utilizând amestecuri binare de faze staționare
		Scurte comunicări
I. M. SAVA	601-602	Prevenirea pierderilor (Loss Prevention) o disciplină necesară specialiștilor?

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ
Plante, Principii Active și Medicamente Naturale Noi

Biotehnologie 603 ● Cronică 610 ●

CONTENTS

S.AGACHI, E.VASS
Methanol Manufacturing Process Optimum Mangement 513

I.ILIUȚĂ,A.LUPU, M.BULEARCĂ
Turning to Good Account Some Aliphatic Dicarboxylic Acids Mixtures. I. Adipinic - and Glutaric Acid Estherification with n-Butanol and 2-Ethyl-Hexanol and Partial Reaction Orders Determination 522

I.PONORAN, L.PAPAHAGI, V.MIHĂILĂ
A Study on the Reaction Mechanism in the *n*-Alcanes Oxidation with Marked Atoms 526

R.PODE, G.BURTICĂ, A.IOVI, V.PODE, T.MIHALACHE
A Study Regarding the Zn^{2+} and Cu^{2+} Ionic Exchange on Clinoptilolytic Zeolite 530

M.GHERGHIȘOR, D.TODOR, D.ȘTEFĂNESCU
Preparation of Ternary and Quaternary Compounds Used in the Cubic Crystalline Structure Boron Nitride Synthesis 534

A.DOBROVICESCU
Claude - Type Cryogenic Refrigeration Plant Behaviour under Lamination - Stage Optimum Operation Conditions 540

R.V. ROMAN, R.Z. TUDOSE
Transfer Phenomena in Mixing Vessels. 1. Hydrodynamic Aspects in Heterogeneous Systems 547

L.DĂMĂCEANU
Calculation of the Minimum Required Trays Number in a Batch Distillation Column for an Ideal Mixture Formally up of an Infinite Number of Components 565

O.RADOVICI, P.DROB
Organic Film Influence upon the Metallic Support Electrochemical Behaviour 576

C.SÂRBU, C.CIMPOIU, T.HODIȘAN
A Study Regarding the Free Amino Acid in Plant Extracts.I. Free Amino Acids Separation and Identification by Thin Layer Chromatography 581

G. MITRU, O.CIOBANU, I.SAVU, V.DINESCU, P.PUȘCAȘU, M.SONU, T.SAVU
Studies Regarding the o-Chlorobenzilidene Malononitrile Identification and Dosage by Chemoluminiscence 585

O.IULIAN, M.ILIUȚĂ, L.HAMPLEA, G.LINTEȘ
Refraction Index - Composition Calibration Curves for Water - Organic Component Homogeneous Liquid Mixtures 591

M. BĂNICERU, C.PĂTROESCU, A.POPESCU , M.PLENICEANU
Compounds Separation from Ethyl Acetate, by GLC, Using Stationary - Phase Binary Mixtures 594

Short Communications

I.M.SAVA
Loss Prevention - A Necessary Discipline to the Specialists 601

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

Ș.AGACHI, E.VASS
La conduite optimale du processus de fabrication du méthanol 513

I.ILIUȚĂ,A.LUPU, M.BULEARCĂ
La valorisation des mixtures d'acides dicarboxyliques alifatiques.
I. L'estérification d'acide adipique et glutarique à l'aide de n-butanol et 2-éthyle-hexanol et avec la détermination des ordre partiels de réaction 522

I.PONORAN, L.PAPAHAGI, V.MIHĂILĂ
L'étude du mécanisme de réaction dans le processus d'oxydation des *n*-alcanes à atomes marqués 526

R.PODE, G.BURTICĂ, A.IOVI, V.PODE, T.MIHALACHE
Étude concernant l'échange ionique du Zn^{2+} et Cu^{2+} sur zéolite clinoptilolitique 530

M.GHERGHIȘOR, D.TODOR, D.ȘTEFĂNESCU
L'obtention des composés ternaires et quaternaires utilisés à la synthèse du nitrure de bore à structure cristaline cubique 534

A.DOBROVICESCU
Le comportament de l'installation criogénique de réfrigération de type Claude dans les conditions de fonctionnement optimal d'échelon de laminage 540

R.V. ROMAN, R.Z. TUDOSE
Phénomènes de transfert dans les récipients à agitation 1.Aspects hydrodynamiques dans les systèmes hétérogenes 547

L.DĂMĂCEANU
Le calcul du nombre minimal des plateaux dans la colonne de distillation discontinue d'une mixture idéale formée formelement d'un nombre infini de composants 565

O.RADOVICI, P.DROB
L'influence des pelicules organiques sur le comportement électrochimique du support métallique 576

C.SÂRBU, C.CIMPOIU,T.HODIȘAN
L'étude des aminoacides libres qui se trouvent dans les extracts des plants I. La séparation et l'identification des aminoacides libres à l'aide de la chromatographie en couche mince 581

G. MITRU, O.CIOBANU, I.SAVU, V.DINESCU, P.PUȘCAȘU, M.SONU, T.SAVU
Des études concernant l'identification et le dosage par chimiluminescence du o-chlorobenzylidène-malononitrile 585

O.IULIAN, M.ILIUȚĂ, L.HAMPLEA, G.LINTEȘ
Courbes d'étalonnage, indice de réfraction - composition pour les mixtures liquides homogènes, eau - composant 591

M. BĂNICERU, C.PĂTROESCU, A.POPESCU , M.PLENICEANU
La séparation des composés qui se trouvent dans l'acétate d'éthyle pour CLG, en utilisant les mixtures binaires des phases stationaires 594

Courts informations

I.M. SAVA
L'origine des pertes (LOSS PREVENTION) une discipline nécessaire aux spécialistes ? 601

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s`addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

Ș.AGACHI, E.VASS
Optimale Prozessführung zur Herstellung von Methanol 513

I.ILIUȚĂ,A.LUPU, M.BULEARCĂ
Verwertung mancher Gemische von aliphatischen Dikarbonsäuren I. Esterifizierung der Adipin - und Glutarsäuren mit n-Butanol und 2-Äthyl-hexanol bei der Bestimmung der Teilreaktionsordnungen 522

I.PONORAN, L.PAPAHAGI, V.MIHĂILĂ
Studie zum Reaktionsmechanismus im Oxydationsprozess der *n*-Alkanen mit markierten Atomen 526

R.PODE, G.BURTICĂ, A.IOVI, V.PODE, T.MIHALACHE
Studie zum Ionenaustausch von Zn^{2+} und Cu^{2+} auf klinoptilolitischem Zeolith 530

M.GHORGHIȘOR, D.TODOR, D.ȘTEFĂNESCU
Erzielung von ternären und quaternären Verbindungen, die zur Synthese des Bornitrides mit kubischer Kristallstruktur zum Einsatz kommen 534

A.DOBROVICESCU
Verhalten der kryogenischen Tiefkühlanlage der Type Claude unter Bedingungen optimalen Betriebs der Laminarströmungsstufe 540

R.V. ROMAN, R.Z. TUDOSE
Transfererscheinungen in Rührgefässen 1. Hydrodynamische Aspekte in heterogenen Systemen 547

L.DĂMĂCEANU
Berechnung der minimalen Anzahl von Böden einer Destillationskolonne zur kontinuierlichen Destillation eines idealen Gemisches bestehend förmlich aus einer unendlichen Anzahl von Komponenten 565

O.RADOVICI, P.DROB
Einfluss organischer Filmschichte auf das elektrochemische Verhalten des Metallträgers 576

C.SÂRBU, C.CIMPOIU,T.HODIȘAN
Studie zu den freien Aminosäuren aus Pflanzenauszügen I. Trennung und Identifizierung der freien Aminosäuren durch Chromatographie auf dünner Schicht 581

G. MITRU, O.CIOBANU, I.SAVU, V.DINESCU, P.PUSCAŞU, M.SONU, T.SAVU
Studien zur Identifizierung und Dosierung durch Chemielumineszenz des o-Chlorbenzal-Malonnitrils 585

O.IULIAN, M.ILIUTĂ, L.HAMPLEA, G.LINTEŞ
Eichkurven für das Brechungsindex und die Zusammensetzung der homogenen flüssigen Mischungen Wasser-organische Komponente 591

M. BĂNICERU, C.PĂTROESCU, A.POPESCU , M.PLENICEANU
Trennung der Verbindungen aus dem Äthylazetat durch GLC, unter Verwendung von Binärmischungen stationärer Phasen 594

Kurze Mitteilungen

I.M. SAVA
Herkunft der Verluste (LOSS PREVENTION) - eine für Spezialisten erforderliche Disziplin? 601

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

Ш. АГАКИ, Е. ВАС
Оптимальное управление процесса производства метанола 513

И. ИЛИУЦЭ, А. ЛУПУ, М. БУЛЕАРКЭ
Освоение нескольких смесей алифатических и дикарбоновых кислот.I.Этерификация адипиновой и глутаровой кислоты с помощью *n*-бутанолом с 2-этил-гексанола и с определением парциальных орден реакции 522

И. ПОНОРАН, Д.ПАПАХАДЖИ, Т. МИХАЛАКЕ
Исследование реакционного механизма в процессе окисления *n*-алканов с меченными атомами 526

Р. ПОДЕ, Г. БУРТИКЭ, А.ЙОВИ, В.ПОДЕ, Т.МИХАЛАКЕ
Исследование ионного обмена Zn^{2+} и Cu^{2+} на клиноптилолитическом цеолите 530

М. ГЕОРГИШОР, Д. ТОЛОР, Д. ШТЕФЭНЕСКУ
Получение тройных и четвертичных соединений использованных на синтез нитрида бора с кубическим кристаллическим строением 534

А. ДОБРОВИЧЕСКУ
Поведение криогенной установки охлаждения типа Клод в условиях оптимальной функционирования ступени прокатки 540

Р. В. РОМАН, Р. З. ТУДОСЕ
Явления переноса в сосудах с смешиванием. 1. Гидродинамические аспекты в неоднородных системах. 547

Л. ДЭМЭЧЕАНУ
Вычисление минимального номера тарелок в разрывной дистиллящионной колонне идеальной смеси формально составленной из беспредельного номера компонентов 565

О. РАДОВИЧИ, П. ДРОБ
Влияние органических плёнок на электрохимического поведения металлического суппорта 576

К. СЫРБУ, К. ЧИМПОЮ, Т. ХОДИШАН
Изучение свободных аминокислот из растительного экстракта.
I. Разделение и идентификация свободных аминокислот при хроматографий на тонкой плёнке 581

Г. МИТРУ, О. ЧЁБАНУ, И. САВУ, В. ДИНЕСКУ, П. ПУШКАШУ, М. СОНУ, Т. САВУ
Исследование идентификации и дозировки при хемилюминисценции о-хлорбензилиден-нитрилмалоновой кислоты 585

О. ЮЛИЯН, М. ЙЛИУЦЭ, Л. ХАМПЛЕА, Г. ЛУНТЕШ
Калибровочные кривые-коефициент преломления–состав для однородных жидких смесей вода-органический компонент 591

М. БЭНИЧЕРУ, К. ПЭТРОЕСКУ, А. ПОПЕСКУ, М. ПЛЭНИЧЕАНУ
Разделение соединений из этилацетата с помощью ГЖХ, используя бинарных смесей стационарной фазы 594

Уратние сообщения

И. М. САВА
Происхождение потерей-необходимая дисциплина специалистов? 601

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адрессуЖ
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

ŞERBAN AGACHI
ELEMER VASS

Conducerea optimală a procesului de fabricare a metanolului

C.Z.: 661. 721

This paper presents an optimization calculation for the methanol synthesis adiabatic, multilayered catalytic reactor operation.
The reaction mixture temperatures are determined at every layer inlet, thus assuring the synthesis process yield maximization. The algorithm used is derived from the Maximum Principle.

Producţia de masă a metanolului face posibilă şi tentantă conducerea optimală a procesului, întrucât, chiar în condiţiile unei creşteri de producţie de 1%, beneficiile realizate sunt substanţiale. În cazul de faţă, producţia reactorului este de 210 000 t/an.

Procesul, la care se referă această lucrare, este bazat pe tehnologia la joasă presiune, sinteza având loc într-un reactor multistrat (fig.1), pe catalizator $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$, cu răcire exterioară după fiecare strat.

Datele de proiectare a reactorului au dus la caracteristicile prezentate în tabelul 1, unde ξ_1 şi ξ_2 sunt conversiile referitoare la reacţiile (1) şi (2).

$$CO+2H_2 \Leftrightarrow CH_3OH \quad (1)$$

$$CO_2+H_2 \Leftrightarrow CO+H_2O \quad (2)$$

Se menţionează că proiectarea s-a făcut impunându-se o temperatură identică de intrare în fiecare strat, egală cu 523 K.

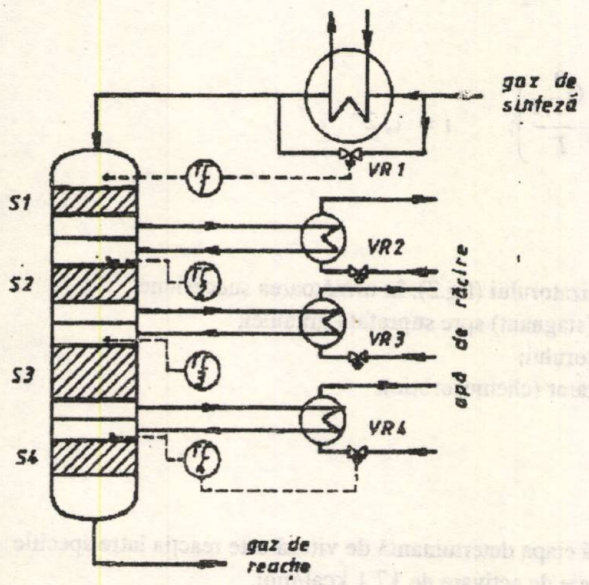


Fig.1. Reactorul de sinteză a metanolului

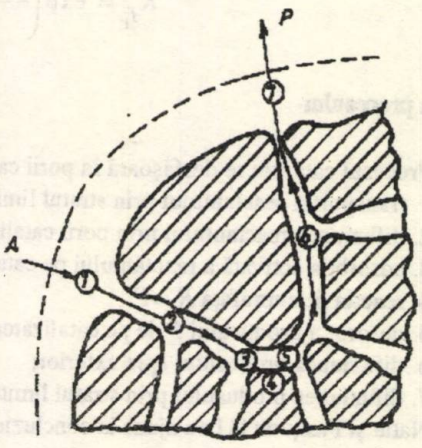


Fig.2. Etapele procesului catalitic

Prof.dr.ing.ŞERBAN AGACHI, Universitatea din Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică
Ing. ELEMER VASS, Universitatea Eötvös-Lorand din Budapesta, Facultatea de Chimie

Tabelul 1

Nr. crt.	Grosime strat, m	Temperatura la intrare, K	Temperatura la ieșire, K	Conversia la ieșire, ξ_1	Conversia la ieșire, ξ_2
1.	0.375	523	543.109	0.124212	0.004446
2.	0.705	523	543.136	0.25632	0.115788
3.	1.0875	523	543.039	0.391723	0.201761
4.	0.5925	523	530.983	0.44079	0.22133

Tabelul 2

Reacția	$\Delta_r H_{298}°$, kcal/mol	$\Delta_r S_{298}°$,cal/mol.K	$\Delta_r G_{298}°$, kcal/mol
(1)	-21.68	-52.31	-6.0916
(2)	8.64	10.02	5.854

Termodinamica procesului

Datele termodinamice ale reacțiilor (1) și (2) sunt prezentate în tabelul 2.

Constantele de echilibru pentru cele două reacții sunt date de ecuațiile (3) și (4), iar $K_{\gamma 1}$ și $K_{\gamma 2}$ sunt constantele coeficienților de fugacitate.

Cu ajutorul unui program de calcul, s-au determinat constantele de echilibru, constantele de fugacitate și constantele K_{fi} în domeniul de temperatură 0-300°C și presiune 10-100 atm.

$$K_{p1} = \frac{K_{f_1}}{K_{\gamma_1}} = \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}^2} \tag{3}$$

$$K_{p2} = \frac{K_{f_2}}{K_{\gamma_2}} = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{CO}} \tag{4}$$

unde

$$K_{f_i} = \exp\left(-\frac{\Delta_r \cdot G^0_{T,i}}{R \cdot T}\right); \qquad i = 1, 2$$

Cinetica procesului

Procesul catalitic se desfășoară în porii catalizatorului (fig.2), în următoarea succesiune:

1. transportul reactantului prin stratul limită(stagnant) spre suprafața granulei;
2. difuziunea reactantului prin porii catalizatorului;
3. adsorbția activată a reactantului pe catalizator (chemosorbție);
4. reacția de suprafață $R \rightarrow P$,
5. desorbția produsului P de pe catalizator;
6. difuziunea produsului spre exterior;
7. difuziunea produsului prin stratul limită.

Natta și Pasquon [1] au ajuns la concluzia că etapa determinantă de viteză este reacția între speciile adsorbite pe suprafața catalizatorului, având o energie de activare de 17.1 kcal/mol.

În ceea ce privește expresiile vitezei de reacție, diferiți autori au dedus diferite ecuații de viteză (tabelul 3).

Tabelul 3

Autorii	Expresia vitezei de reacție
Atroscenko, Zasorin [2]	$= k_1 \cdot p_{H_2} \cdot (p_{CO}/p_{CH_3OH})^{0,25} - k_2 \cdot (p_{CH_3OH}/p_{CO})^{0,25}$
Natta, Pasquon [1]	$r_1 = \dfrac{(f_{CO} \cdot p_{CO} \cdot f_{H_2}^2 \cdot p_{H_2}^2 - f_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH}/K_{cg})}{A \cdot (1 \cdot B \cdot f_{CO} \cdot p_{CO} + C \cdot f_{H_2}^2 \cdot p_{H_2}^2 + D \cdot f_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH} + E \cdot f_{CO_2} \cdot p_{CO_2})}$
Uchida, Ogino[3]	$r_1 = k_1 \cdot \left[(p_{CO} \cdot p_{H_2}^2)^{0,25} - p_{CH_3OH} \cdot (p_{CO} \cdot p_{H_2}^2)^{-0,3}/K_{p_1} \right]$
Cappelli [4]	$r_1 = k_1 \cdot \left[p_{CO}^{0,5}/p_{H_2}/p_{CH_3OH}^{0,66} - p_{CH_3OH}^{0,34}/(K_{p_1} \cdot p_{CO}^{0,5} \cdot p_{H_2}) \right]$
Siminiceanu [5]	$r_2 = k_2 (p_{CO_2} \cdot p_{H_2} \cdot K_{p_2} - p_{CO} \cdot p_{H_2O}) / (k' \cdot p_{CO} + p_{CO_2})$
Determinată experimental catalizator ICI	$r_1 = k_1 \cdot \left(\dfrac{p_{CO}^{0,5} \cdot p_{H_2}}{p_{CH_3OH}^{0,66}} - \dfrac{1}{K_{p_1}} \cdot \dfrac{p_{CH_3OH}^{0,34}}{p_{CO}^{0,5} \cdot p_{H_2}} \right)$ $k_1 = 9,24 \cdot 10^6 \exp(-11423,1/T)\ [\text{ata}^{0,16}/s]$

Observații:

p_j - presiunea parțială acomponentului, j ;
f_i - coeficient de fugacitate;
k_i - constante de viteză;
A,B,C,D - coeficienți în funcție de constante de viteză și echilibru;
K - constanta de echilibru;
S - suprafața specifică a catalizatorului.

$$K_{cg} = \frac{f_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH}}{f_{CO} \cdot p_{CO} \cdot f_{H_2}^2 \cdot p_{H_2}^2}\ ; \quad k_1 = 0,405 \cdot \exp(-578/T);$$

$$k_2 = 1,154 \cdot 10^3 \exp(-17109,5/T)\ ; \quad k' = 204,17 \cdot \exp(-4428,3/T)\ ;$$

$$A = \left[\frac{2,78 \cdot 10^5}{S^{0,5}} \exp(-8280/RT) \right]^{0,5}\ ; \quad B = 1,33 \cdot 10^{-10} \exp(23850/RT);$$

$$C = 4,72 \cdot 10^{-14} \exp(30500/RT); \quad D = 5,05 \cdot 10^{-12} \exp(31250/RT);$$

$$E = 3,33 \cdot 10^{-10} \exp(23850/RT)$$

$$K_{p_1} = (X_{CO}^0 \cdot p)^{-2} \cdot \frac{(1+\varepsilon \cdot \xi_1)^2 \cdot (\gamma + \xi_1)}{(1 - \xi_1 + \beta \cdot \xi_2) \cdot (\alpha - 2 \cdot \xi_1 - \beta \cdot \xi_2)^2}$$

$$K_{p_2} = \frac{(1-\xi_1+\beta\cdot\xi_2)\cdot(\delta+\xi_2)}{(1-\xi_2)\cdot(\alpha-2\cdot\xi_1-\beta\cdot\xi_2)}$$

$$\alpha = \frac{X^0_{H_2}}{X^0_{CO}}; \quad \beta = \frac{X^0_{CO_2}}{X^0_{CO}}; \quad \gamma = \frac{X^0_{CH_3OH}}{X^0_{CO}}; \quad \delta = \frac{X^0_{H_2O}}{X^0_{CO}}; \quad \varepsilon = -2\cdot X^0_{CO};$$

Modelul matematic al procesului de sinteză

S-a propus un model cvasiomogen, unidimensional, având în vedere următoarele considerente:

- există prea puține date despre caracteristicile structurale și texturale ale catalizatorului;
- presupunerea unei circulații de tip piston (*D*) a fazei gazoase este motivată de uniformitatea profilului de viteze în secțiune transversală, rezultată ca urmare a curgerii gazului peste stratul de granule;
- gradienții importanți de temperatură pot fi neglijați datorită regimului adiabatic de catalizator;
- se neglijează variația presiunii totale de-a lungul reactorului, deoarece aceasta este modestă față de presiunea aplicată;
- se ține cont de variația vitezei de trecere a amestecului gazos ca urmare a modificării temperaturii;
- de ține cont de variația vitezei de curgere, ca urmare a variației numărului de moli;
- căldura molară medie a amestecului gazos se calculează în funcție de compoziție și temperatură, acestea fiind variabile.

În consecință, modelul matematic este alcătuit din relațiile de variație ale conversiilor și temperaturii. Deducerea urmează în continuare.

Viteza totală de reacție este exprimată în relația (5):

$$\frac{dp_{CO}}{dt} = -r_1 + r_2 \tag{5}$$

unde r_1 și r_2 sunt vitezele de consum, respectiv de producere a CO în reacțiile (1) și (2), exprimate în tabelul 3 în liniile 5 și 6.

Vitezele de reacție r_1 și r_2 se mai pot exprima și prin relațiile (6) și (7):

$$-r_1 = \frac{dp_{CO}}{d\xi_1}\cdot\frac{d\xi_1}{dt} \tag{6}$$

$$r_2 = \frac{dp_{CO}}{d\xi_2}\cdot\frac{d\xi_2}{dt} \tag{7}$$

Notând cu v_0 și v viteza fictivă inițială, respectiv curentă de trecere a amestecului gazos, se poate trece la derivate în raport cu distanța:

$$\frac{d}{dt} = \frac{d}{dz}\cdot\frac{dz}{dt} \tag{8}$$

unde:

$$\frac{dz}{dt} = v = v_0\cdot(1+\varepsilon\cdot\xi_1)\cdot\frac{T}{T_0} \tag{9}$$

iar ecuațiile (6) și (7) devin:

$$-r_1 = v_0\cdot(1+\varepsilon\cdot\xi_1)\cdot\frac{T}{T_0}\cdot\frac{dp_{CO}}{d\xi_1}\cdot\frac{d\xi_1}{dz} \tag{10}$$

$$r_2 = v_0\cdot(1+\varepsilon\cdot\xi_1)\cdot\frac{T}{T_0}\cdot\frac{dp_{CO}}{d\xi_2}\cdot\frac{d\xi_2}{dz} \tag{11}$$

Având în vedere că $p_{CO}=x_{CO}\cdot p$, iar expresia fracției de CO este dată în (12),

$$X_{CO} = X_{CO}^0 \cdot \frac{1-\xi_1+\beta\cdot\xi_2}{1+\varepsilon\cdot\xi_1} \tag{12}$$

relațiile (10) și (11) pot fi rescrise sub forma:

$$r_1 = X_{CO}^0 \cdot p \cdot v_0 \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{1+\varepsilon+\beta\cdot\varepsilon\cdot\xi_2}{1+\varepsilon\cdot\xi_1} \cdot \frac{d\xi_1}{dz} \tag{13}$$

$$r_2 = \beta \cdot X_{CO}^0 \cdot p \cdot v_0 \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{d\xi_2}{dz} \tag{14}$$

Înlocuind expresiile fracțiilor molare ale componenților (12), (15)-(18) în ecuațiile de viteză scrise pentru catalizator ICI și de Siminiceanu (tabelul 3)

$$X_{H_2} = X_{CO}^0 \cdot \frac{\alpha-2\cdot\xi_1-\beta\cdot\xi_2}{1+\varepsilon\cdot\xi_1} \tag{15}$$

$$X_{CH_3OH} = X_{CO}^0 \cdot \frac{\gamma+\xi_1}{1+\varepsilon\cdot\xi_1} \tag{16}$$

$$X_{CO_2} = X_{CO_2}^0 \cdot \frac{1-\xi_2}{1+\varepsilon\cdot\xi_1} \tag{17}$$

$$X_{H_2O} = X_{CO_2}^0 \cdot \frac{\delta+\xi_2}{1+\varepsilon\cdot\xi_1} \tag{18}$$

se obțin :

$$r_1 = k_1 \cdot \left(\frac{X_{CO}^0 \cdot p}{1+\varepsilon\cdot\xi_1}\right)^{0,84} \cdot \left[\frac{(1-\xi_1+\beta\cdot\xi_2)^{0,5}\cdot(-2\cdot\xi_1-\beta\cdot\xi_2)}{(\gamma+\xi_1)^{0,66}} - \right. \tag{19}$$

$$\left. - \frac{1}{(X_{CO}^0\cdot p)^2 \cdot K_{p_1}} \cdot \frac{(\gamma+\xi_1)^{0,34}\cdot(1+\varepsilon\cdot\xi_1)^2}{(1-\xi_1+\beta\cdot\xi_2)^{0,5}\cdot(\alpha-2\cdot\xi_1-\beta\cdot\xi_2)}\right]$$

$$r_2 = k_2 \cdot \frac{\beta\cdot X_{CO}^0\cdot p}{1+\varepsilon\cdot\xi_1} \cdot \left[\frac{K_{p_2}\cdot(\alpha-2\cdot\xi_1-\beta\cdot\xi_2)\cdot(1-\xi_2)-(1-\xi_1+\beta\cdot\xi_2)\cdot(\delta+\xi_2)}{K'\cdot(1-\xi_1+\beta\cdot\xi_2)+\beta\cdot(1-\xi_2)}\right] \tag{20}$$

În final, din expresiile (13),(14),(19),(20) se obțin relațiile (21), (22), primele două ecuații ale modelului matematic:

$$\frac{d\xi_1}{dz} = \frac{k_1\cdot T_0}{v_0\cdot T} \cdot \frac{1}{(1+\varepsilon+\beta\cdot\varepsilon\cdot\xi_2)} \cdot \left(\frac{1+\varepsilon\cdot\xi_1}{X_{CO}^0\cdot p}\right)^{0,16} \cdot \left[\frac{(1-\xi_1+\beta\cdot\xi_2)^{0,5}\cdot}{(\gamma+\xi_1)^{0,66}}\right. \tag{21}$$

$$\left.\frac{\cdot(\alpha-2\cdot\xi_1-\beta\cdot\xi_2)}{(\gamma+\xi_1)^{0,66}} - \frac{1}{(X_{CO}^0\cdot p)^2}\cdot\frac{(\gamma+\xi_1)^{0,34}\cdot(1+\varepsilon\cdot\xi_1)^2}{K_{p_1}\cdot(1-\xi_1+\beta\cdot\xi_2)^{0,5}\cdot(\alpha-2\cdot\xi_1-\beta\cdot\xi_2^2)}\right]$$

$$\frac{d\xi_2}{dz} = \frac{k_2\cdot T_0}{v_0\cdot T}\cdot\frac{K_{p_2}\cdot(\alpha-2\cdot\xi_1-\beta\cdot\xi_2)\cdot(1-\xi_2)-(1-\xi_1+\beta\cdot\xi_2)\cdot(\delta+\xi_2)}{K'\cdot(1-\xi_1+\beta\cdot\xi_2)+\beta\cdot(1-\xi_2)} \tag{22}$$

Deoarece constantele de viteză și echilibru depind de temperatură, a treia ecuație este de bilanț termic (ecuația adiabatei, întrucât regimul pe straturile de catalizator este adiabatic).

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{1+\varepsilon\cdot\xi_1}\cdot\left(-X^0_{CO}\cdot\frac{\Delta_r H_1}{C_p}\cdot\frac{d\xi_1}{dz} - X^0_{CO_2}\cdot\frac{\Delta_r H_2}{C_p}\cdot\frac{d\xi_2}{dz}\right) \tag{23}$$

Principiul maximului lui Pontriaghin

Atunci când performanțele procesului optimizat depind de distribuția spațială a parametrilor de stare (cazul sistemelor cu parametri distribuiți), poate apărea necesară determinarea extremului unei funcții de funcții, care poartă numele de politică optimă. De exemplu, în cazul de față, politica optimă este profilul optim de temperatură în lungul reactorului, care să permită obținerea unei conversii maxime.

Forma generală a funcției obiectiv, care duce la stabilirea politicii optime, este dată de relația (24):

$$f = \int_{z_0}^{z} F(X(z), D(z))\,dz \tag{24}$$

supuse sistemului de restricții locale de forma :

$$\frac{dx_i}{dz} = f_i(X(z), D(z)), \qquad i = 1, n \tag{25}$$

cu condițiile inițiale :

$$X_i = X_{i0} \quad \text{la } z = z_0,\ i = 1,n \tag{26}$$

$X(z)$ reprezintă vectorul variabilelor de stare, iar $D(z)$ vectorul variabilelor de decizie.

Conform principiului lui Pontriaghin, condiția ca funcționala(24) să fie maximă este aceea că funcțiile $D(z)$ trebuie să fie astfel alese încât funcția Hamiltoniană (27) să fie maximă; $\lambda_i(z)$ sunt multiplicatori Lagrange.

$$H = F + \sum_{i=1}^{n} \lambda_i(z)\cdot f_i(X, D) \tag{27}$$

O modalitate de rezolvare a problemei constă în determinarea extremului Hamiltonianului H, după cum urmează:

1. Se presupun valori pentru funcțiile $D(z)$ pe tot domeniul de existență $z\in [z_0, z_1]$;

2. Se rezolvă numeric sistemul ecuațiilor diferențiale (25) în care funcțiile $D(z)$ au valorile presupuse anterior și se obțin, astfel, funcțiile $X(z)$.

3. Se integrează numeric ecuțiile (28), cu condițiile finale (29) obținându-se funcțiile $\lambda_i(z)$:

$$\frac{d\lambda_i(z)}{dz} = -\sum_{i}^{n}\frac{\partial f_i}{\partial x_i}\cdot\lambda_i(z) - \frac{\partial F}{\partial x_i}, \qquad i = 1, n \tag{28}$$

$$\lambda_i = 0 \qquad \text{la} \qquad z = z_1 \tag{29}$$

4. Se îmbunătățește aproximarea făcută în prima etapă prin optimizarea Hamiltonianului (27) prin metoda gradientului (30):

$$D(z)^{(k+1)} = D(z)^{(k)} + P_g\cdot\frac{\partial H^{(k)}}{\partial D} \tag{30}$$

unde P_g este pasul efectuat pe direcția Hamiltonianului.

Ciclul se închide, revenindu-se la etapa 2. Optimizarea este terminată când funcțiile D(z) nu se mai modifică.

Determinarea profilului optim de temperatură în reactorul de sinteză

Pentru reactorul de sinteză a metanolului se urmărește maximizarea conversiei ξ_i, politica de control fiind profilul de temperatură $T(z)$.

Funcția obiectiv este exprimată prin relația (31):

$$f = \xi_1 = \int_0^L \frac{d\xi_1}{dz} dz \tag{31}$$

Comparând relația (31) cu relația (24), se observă că:

$$F = \frac{d\xi_1}{dz} \tag{32}$$

Variabilelor dependente $X(z)$ le corespund conversiile ξ_1 și ξ_2, iar politicii de control $D(z)$ îi corespunde $T(z)$.

Restricțiile locale(25) se pot scie sub forma:

$$\frac{d\xi_1}{dz} = f_1(\xi_1, \xi_2, T) \tag{21}$$

$$\frac{d\xi_2}{dz} = f_2(\xi_1, \xi_2, T) \tag{22}$$

cu condițiile inițiale:

$$\xi_1 = 0 \text{ și } \xi_2 = 0 \quad \text{la} \quad z = z_0 = 0 \tag{33}$$

Relațiile (28) se pot scrie sub forma (34), având în vedere că:

$$F = \frac{d\xi_1}{dz} = f_1$$

$$\frac{d\lambda_1}{dz} = -\frac{\partial f_1}{\partial \xi_1} \cdot \lambda_1 - \frac{\partial f_2}{\partial \xi_1} \cdot \lambda_2 - \frac{\partial F}{\partial \xi_1} = -(1+\lambda_1) \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \xi_1} - \lambda_2 \cdot \frac{\partial f_2}{\partial \xi_1}$$

$$\frac{d\lambda_2}{dz} = -\frac{\partial f_1}{\partial \xi_2} \cdot \lambda_1 - \frac{\partial f_2}{\partial \xi_2} \cdot \lambda_2 - \frac{\partial F}{\partial \xi_2} = -(1+\lambda_1) \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \xi_2} - \lambda_2 \cdot \frac{\partial f_2}{\partial \xi_2} \tag{34}$$

cu condițiile finale: $\lambda_1 = 0$, $\lambda_2 = 0$ la $z = L$

Funcția Hamilton devine:

$$H = F + \lambda_1 \cdot f_1 + \lambda_2 \cdot f_2 = (1+\lambda_1) \cdot f_1 + \lambda_2 \cdot f_2 \tag{35}$$

iar derivata ei în raport cu politica de control fiind

$$\frac{\partial H}{\partial T} = (1+\lambda_1) \cdot \frac{\partial f_1}{\partial T} + \lambda_2 \cdot \frac{\partial f_2}{\partial T} \tag{36}$$

Relația (36) se utilizează pentru corectarea profilului de temperatură în relația (37).

$$T(z)^{(k+1)} = T(z)^{(k)} + P_g \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)^{(k)} \tag{37}$$

Programul de calcul al profilului optim are următoarele secvențe:

a) se presupune inițial un regim izoterm la temperatura de intrare (T_0), deci pentru $k = 1$

$T_i^{(1)} = T_0$ pentru orice $i = 1,n$

b) se integrează sistemul de ecuații (21)-(23) printr-o metodă Euler ținând cont de condițiile (33);

c) se integrează sistemul (34) de la $z = L$ spre $z = 0$, cu condițiile finale: $\xi_{1,n} = 0$ și $\xi_{2,n} = 0$:

$$\lambda_{i,j} = \lambda_{i,j+1} + \Delta z \cdot \left[-(1+\lambda_{1,j+1}) \cdot \left(\frac{\partial f_1}{\partial \xi_i}\right)_{j+1} - \lambda_{2,j+1} \cdot \left(\frac{\partial f_2}{\partial \xi_i}\right) \right] \tag{38}$$

$i = 1,2$ și $j = n\text{-}1, n\text{-}2, \ldots, 1$

Tabelul 4

z,m	ξ_1	ξ_2	λ_1	λ_2	T, K
0	0,000	0,000	1,338	-1,334	573,66
0,276	0,517	0,487	1,001	-0,820	546,15
0,552	0,546	0,447	0,775	-0,554	542,94
0,828	0,570	0,430	0,605	-0,386	540,99
1,104	0,591	0,420	0,469	-0,271	539,48
1,380	0,610	0,414	0,357	-0,189	538,17
1,656	0,628	0,410	0,263	-0,129	536,98
1,932	0,644	0,408	0,183	-0,084	535,86
2,208	0,658	0,406	0,114	-0,049	534,81
2,484	0,672	0,405	0,053	-0,022	533,82
2,760	0,685	0,404	0,000	-0,000	532,91

d) se corecteză temperaturile:

$$T_i^{(k+1)} = T_i^{(k)} + P_g \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_i^{(k)} \quad i = 1,n \tag{39}$$

şi se trece la o nouă iteraţie pornind de la punctul *b*.
Rezultatele iteraţiilor sunt prezentate în tabelul 4.

Concluzii

Profilul optim de temperatură, prezentat în tabelul 4, nu se poate realiza în mod practic, deaorece modificarea sa nu se poate face decât între straturile de catalizator, cu ajutorul schimbătoarelor de căldură. Temperaturile de intrare în straturi trebuiesc reglate astfel încât profilul ideal de temperatură să fie distribuit în jurul valorilor optime, aşa cu rezultă din figura 3.

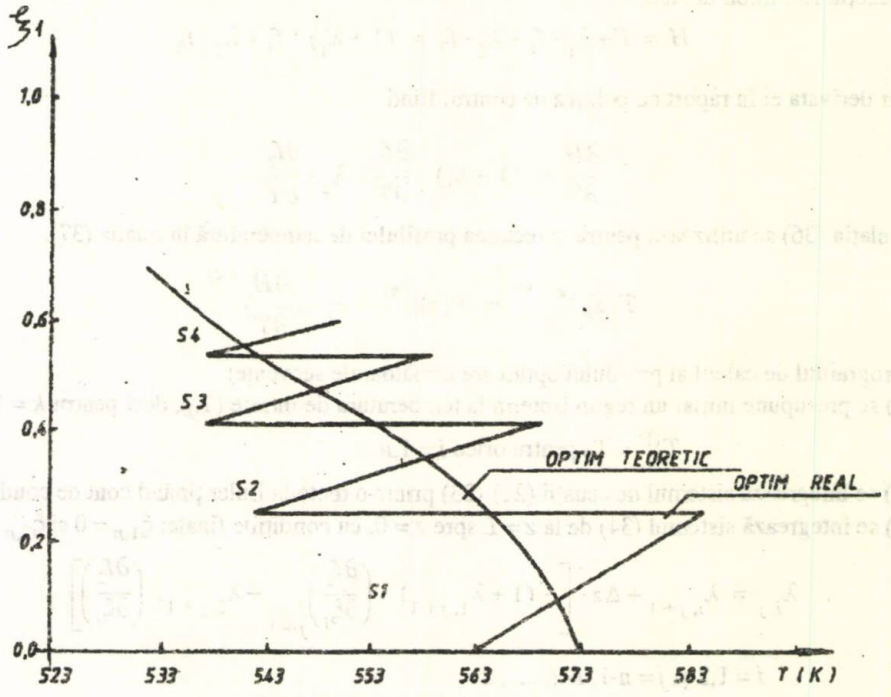


Fig.3. Profilul de temperatură în reactor

Tabelul 5

Strat	Grosime, m	Temperatura la intrare, K	Temperatura la ieșire, K	ξ_1 la ieșire	ξ_2 la ieșire
1	0,375	563	586,36	0,2562	0,4161
2	0,705	543	571,71	0,4115	0,4160
3	1,0875	538	561,50	0,5369	0,4139
4	0,5925	538	548,40	0,5893	0,4035

În această situație, performanțele reactorului sunt ilustrate în tabelul 5.

Se observă că, în urma conducerii optimale din punct de vedere termic, se obține o creștere semnificativă a conversiei de la 0,44 (tabelul 1) la 0,59 (tabelul 5); creșterea de 33,8% justifică necesitatea conducerii optimale.

Bibliografie

1. NATTA,G., și PASQUON,I., Chim e. Industr., **35**, 1953, p.705
2. IORDACHE,C., Rev.Chim.(București), nr.3, 1976, p.257
3. UCHIDA,H.,și OGINA,Y., Bult.of Chem.Soc.of Japan, **31**, 1958, p.45
4. CAPPELLI,A., COLLINA,A. și DENTE,M., Ind.Eng.Process Des.Develop., **11**, nr.2, 1977
5. SIMINICEANU,I.,Rev.Chim.(București), nr.1, 1976, p.15

Intrat în redacție : 21 XII 1994

XIII th INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHOSPHORUS CHEMISTRY

I C P C

July 16 - 21 1995, Jeruslem - Israel

Main Topics

- **Phosphorus in Organic Synthesis**
- **Structure and Reactivity of Organic Phosphorus Compounds**
- **Chemistry of Phosphorus Compounds with Unusual Coordination and Bonding**
- **Inorganic Phosphorus, New Materials**
- **Phosphorus in Coordination Compounds, in Catalysis and in Abzymes**
- **Phosphorus Compounds in Medicinal Chemistry**
- **Phosphylated Proteins**
- **Phosphorus in Agriculture, Industry and in the Environment**
- **Theoretical Aspects of Phosphorus Chemistry**

Conference Organizers

Kenes - Organizers of Congresses and Tour Operators Ltd.

Tel: 972 3 5140014, Fax: 972 3 5175674 / 660325

ION ILIUȚĂ
ANGELA LUPU
MARIN BULEARCĂ

Valorificarea unor amestecuri de acizi dicarboxilici alifatici

I.Esterificarea acizilor adipic și glutaric cu *n*-butanol și 2-etilhexanol cu determinarea ordinelor parțiale de reacție

C.Z.: 547. 476. 6

The paper presents a short literature review about the aliphatic dicarboxylic acids derivatives utilization, while the experimental part describes the results of adipic and glutaric acids estherification with n-butanol and 2-ethyl-hexanol, using strong mineral acids as catalysts. The partial reaction orders are determined by the reaction order degeneration method.

În procesul de fabricare a acidului adipic prin oxidarea ciclohexanonului rezultă ca produși secundari și omologi inferiori, dintre care primii doi, glutaric și succinic, au ponderea cea mai mare. Deoarece acizii inferiori rezultați reprezintă circa 10% din produșii oxidați se justifică o cercetare privind valorificarea acestora, fie ca produși puri, rezultați în urma separării amestecului, fie chiar ca amestec de acizi dicarboxilici. Aceste produse pot constitui materii prime importante pentru industria organică de sinteză, alimentară, a materialelor de construcție, extractivă etc.

O importanță deosebită o prezintă produsele obținute din acizii dicarboxilici-adipic, glutaric, succinic- în urma reacțiilor cu alcolii, halogenii, aminele etc. Acestea se pot utiliza ca lubrifiați și uleiuri anticorozive, ca medii de răcire în procesele de prelucrare prin așchiere cu viteze mari [1], adaosuri active în compoziția agenților de spălare neionici[2-5], ca plastifianți pentru elastomeri și mase plastice [6-10], în procesul de tăbăcire a pieilor [11], în compoziția lianților cu timp de priză reglabil, ca agenți de gelifiere în compoziții pentru consolidarea solurilor[12], inhibitori de coroziune pentru fluidele de răcire a automobilelor și avioanelor [13], în industria alimentară [14,15] etc.

Studiile privind procesul de esterificare a acizilor organici monocarboxilici sunt relativ numeroase, scopurile urmărite fiind determinarea factorilor care influențează reacția de esterificare. Viteza reacției depinde de natura și concentrația catalizatorului, de temperatura și compoziția amestecului de reacție.

Viteza de reacție crește cu temperatura, iar raportul reactanților influențează atât viteza de reacție, cât și conversia [16].

În seria acizilor dicarboxilici studiile sunt mai puțin numeroase, iar acestea arată că viteza de esterificare este maximă pentru acidul oxalic, scade la acidul malonic, după care crește încet până la acidul suberic [17].

Catalizatorii utilizați în procesele de esterificare sunt în general acizi de tip Bronsted, în primul rând acizii minerali (sulfuric, clorhidric, fosforic, boric) apoi acizii arilsulfonici. Se pot utiliza și acizii Lewis (tetrafluorura de bor) sau rășini schimbătoare de ioni [18,19].

Condițiile concrete de lucru se stabilesc în fiecare caz în parte, în funcție de reactanții utilizați.

Partea experimentală

Scopul lucrării a fost esterificarea acizilor adipic și glutaric cu alcooli alifatici; dintre aceștia s-au ales *n*-butanolul și 2-etilhexanolul.

S-a lucrat cu o instalație experimentală de laborator compusă dintr-un balon cu fund rotund, cu trei gâturi, prevăzut cu încălzire, termometru, agitator, refrigerent ascendent și cot ASTM.

Pentru evacuarea apei de reacție s-a folosit ca antrenant xilenul, iar drept catalizatori au fost utilizați acidul sulfuric, clorhidric, fosforic, în proporție de 5% față de acidul carboxilic.

Prof.dr.ing.ION ILIUȚĂ, prof.dr.ing.ANGELA LUPU, subing.MARIN BULEARCĂ, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială

Raportul molar acid:alcool a fost ales de 1:2,2, deci un uşor exces de alcool faţă de raportul stoichiometric de 1: 2, pentru obţinerea diesterului. Ţinând seama de faptul că acizii sunt sub forma solidă la temperatura ambiantă, modul de lucru ales este următorul: se introduc în balon cantitatea de alcool stabilită, peste care se adaugă acidul carboxilic, după care amestecul se încălzeşte lent până la 40-50°C sub agitare, până când se dizolvă tot acidul; în acest moment se adaugă catalizatorul şi se încălzeşte amestecul rapid tot sub agitare, până la circa 100°C, când apar primele picături de apă în cotul ASTM. Evoluţia conversiei se urmăreşte prin măsurarea cantităţii de apa măsurată (care oferă numai nişte informaţii orientative) şi prin urmărirea evoluţiei indicelui de aciditate al amestecului din balon, care oferă rezultate precise. Prin evacuarea apei din sistem, echilibrul reacţiei se deplasează spre dreapta, temperatura creşte lent ajungând spre final până la 155°C (la esterificarea cu butanol) şi la 165°C (la esterificarea cu octanol), chiar mai sus decât punctul de fierbere al xilenului pur, 142°C. Asupra esterului rezultat se efectuează analize atât înainte, cât şi după purificarea lui: indice de aciditate, indice de hidroxil, indice de saponificare, constante fizico-chimice, pentru a fi caracterizat.

Rezultate şi discuţii

În figura 1 se prezintă evoluţia conversiei acidului adipic pur la esterificarea cu *n*-butanol, utilizând cei trei acizi minerali, în calitate de catalizatori, iar în figura 2 se prezintă datele de conversie la esterificarea aceluiaşi acid cu 2-etilhexanol. În figurile 3 şi 4 se prezintă evoluţia conversiei în funcţie de timp la esterificarea acidului glutaric pur cu aceiaşi alcooli, *n*-butanol şi 2-etilhexanol. Se menţionează că experimentele au fost efectuate în aceleaşi condiţii, la aceleaşi rapoarte molare, cu menţiunea că temperatura la esterificarea cu 2-etilhexanol a fost cu circa 10°C mai ridicată, datorită temperaturii de fierbere mai mari a amestecului xilen-alcool.

Datele prezentate permit următoarele aprecieri:

- toţi acizii minerali utilizaţi au rol catalitic, fiind preferabil acizii clorhidric şi fosforic;
- conversiile obţinute sunt mari, de 95-98%;
- timpul de atingere al conversiei maxime este destul de apropiat, cuprins între 5-6 h;
- viteza de reacţie este mare la început, ajugându-se la o convesie de 50-60% după mai puţin de o oră, însemnând deci că prima grupare carboxil se esterifică mult mai repede;
- vitezele relative de reacţie ale acidului adipic şi acidului glutaric sunt apropiate, cu o viteză de circa 5% mai mare a acidului adipic, în conformitate cu datele de literatură [16];
- vitezele relative de esterificare cu cei doi alcooli utilizaţi, butanolul-1 şi 2-etilhexanolul sunt destul de apropiate, din nou în concordanţă cu datele de literatură; viteza de esterificare cu octanol este totuşi cu câteva procente mai mare datorită temperaturii de reacţie mai ridicate faţă de esterificare cu butanol;
- caracteristicile fizico-chimice ale produselor rezultate sunt identice sau foarte apropiate cu cele din literatura de specialitate.

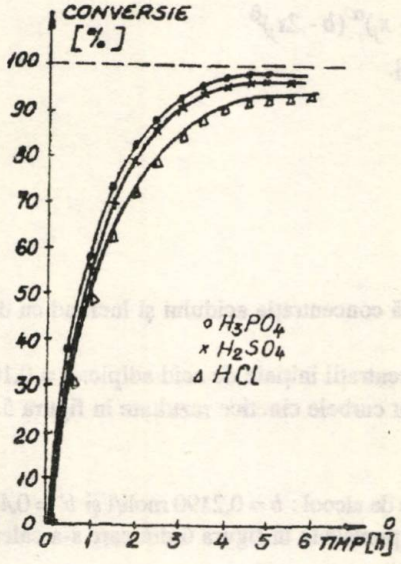


Fig.1 .Evoluţia conversiei în funcţie de timpul de reacţie la esterificarea acidului adipic cu 2-etilhexanol pentru diferiţi catalizatori

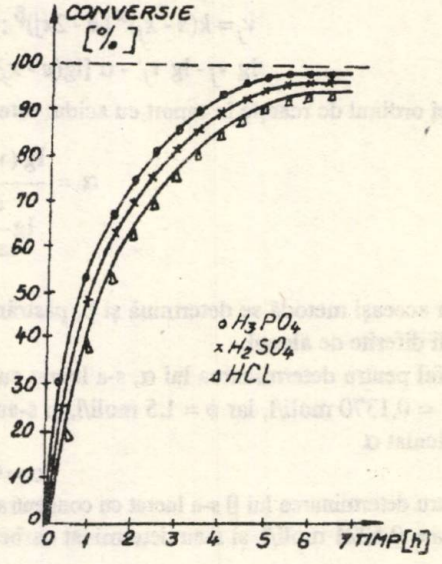


Fig.2. Evoluţia conversiei în funcţie de timpul de reacţie la esterificarea acidului adipic cu *n*-butanol pentru diferiţi catalizatori

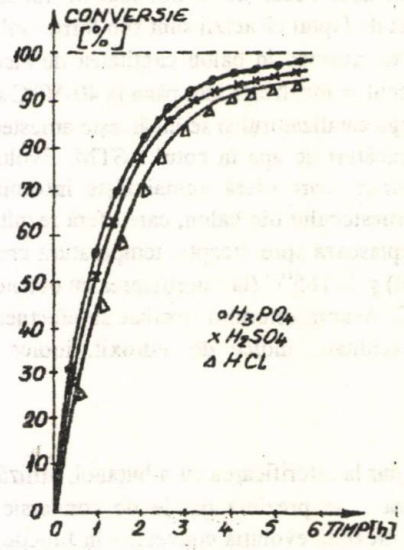


Fig.3. Evoluția conversiei în funcție de timpul de reacție la esterificarea acidului glutaric cu 2-etilhexanol pentru diferiți catalizatori

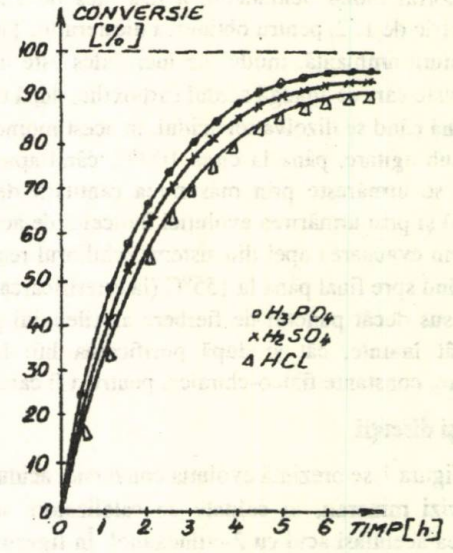


Fig.4. Evoluția conversiei în funcție de timpul de reacție la esterificarea acidului glutaric cu *n*-butanol

Determinarea ordinelor parțiale de reacție

Pentru determinarea ordinelor parțiale de reacție ale esterificării acidului adipic cu 1-butanolul s-a ales metoda bazată pe degenerarea ordinului de reacție [20] și anume cea a concentrațiilor parțiale constante.

Pentru reacția:

$$HOOC\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOH + 2C_4H_9OH \Leftrightarrow C_4H_9\text{-}OOC\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOC_4H_9 + 2H_2O.$$

Viteza este $v = k[\text{acid}]^{\alpha}[\text{alcool}]^{\beta}$.

Considerând două concentrații inițiale diferite ale acidului a și a', concentrația inițială a alcoolului, b, ce rămâne constantă și x concentrația acidului transformată în timpul t, se obține:

$$v = k(a-x)^{\alpha}(b-2x)^{\beta};\ v' = k(a'-x)^{\alpha}(b-2x)^{b}$$

Comparând vitezele la doi timpi diferiți se obține:

$$v_j = k(a - x_j)^{\alpha}(b - 2xj)^{\beta};\ v_j' = k(a' - x_j)^{\alpha}(b - 2x_j)^{\beta}$$

$$\lg v_j - \lg v_j' = \alpha[\lg(a - x_j) - \lg(a' - x_j)].$$

Deci ordinul de reacție în raport cu acidul este:

$$\alpha = \frac{\lg(v_j / v'_j)}{\lg\dfrac{a - x_j}{a' - x_j}}$$

Prin aceeași metodă se determină și β, păstrând constantă concentrația acidului și lucrând cu două concentrații diferite de alcool.

Astfel pentru determinarea lui α, s-a lucrat cu două concentrații inițiale de acid adipic: $a = 0{,}1027$ moli/l și $a' = 0{,}1370$ moli/l, iar $b = 1.5$ moli/l, și s-au determinat curbele cinetice rezultate în figura 5 din care s-a calculat α.

$$\alpha = 0{,}96$$

Pentru determinarea lui β s-a lucrat cu concentrațiile inițiale de alcool: $b = 0{,}2190$ moli/l și $b' = 0{,}4380$ moli/l, iar $a = 0{,}5221$ moli/l, și s-au determinat curbele cinetice prevăzute în figura 6 din care s-a calculat β. $\beta = 1{,}3$.

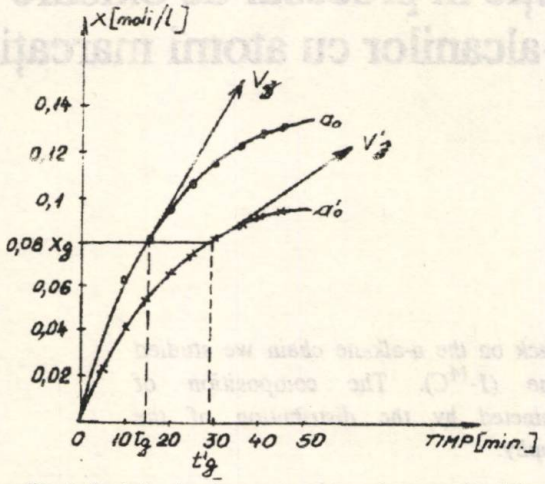


Fig.5. Curbele cinetice pentru determinarea ordinului parțial de reacție față de acidul adipic

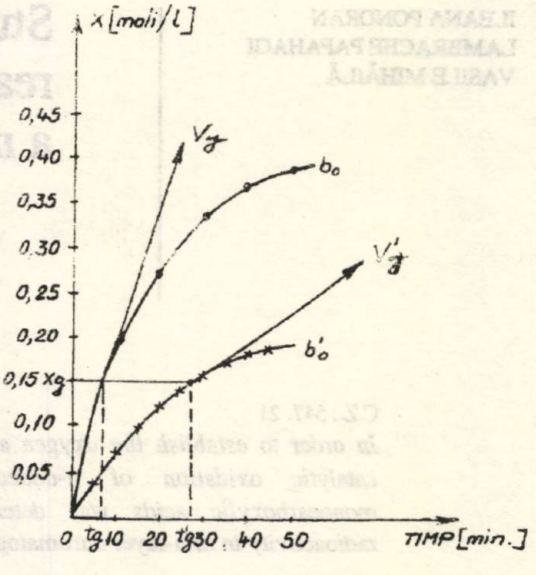


Fig.6. Curbele cinetice pentru determinarea ordinului de reacție față de *n*-butanol

Referitor la ordinul de reacție față de acidul adipic, de 0,96, care poate fi aproximat la 1, acesta este de fapt ordinul de reacție pentru esterificarea celei de a doua grupări carboxil, deoarece prima grupare se esterifică mult mai repede și până la atingerea parametrilor de regim (considerat momentul zero al experimentului) prima grupare carboxil a reacționat aproape în totalitate.

Discutând ordinul parțial de reacție determinat față de alcool, se constată că acesta este supraunitar, secvența experimentului cuprinzând în acest caz și esterificarea primei grupări carboxil a acidului adipic.

Concluzii

1. S-au esterificat acizii adipic și glutaric cu 2-etilhexanol și *n*-butanol utilizând drept catalizatori acizi minerali.

2.Cei trei acizi minerali utilizați, sulfuric, clorhidric și fosforic au efect catalitic, obținându-se conversii de 95-98%, fiind preferați totuși acizii clorhidric și fosforic.

3. Există diferențieri mici în comportare la esterificarea celor doi acizi cu cei doi alcooli, acestea fiind în concordanță cu datele de literatură.

4. S-au determinat ordinele parțiale de reacție la esterificarea acidului adipic cu *n*-butanolul, acestea fiind, în condițiile experimentale alese, de 0,96 față de acid și 1,3 față de alcool.

Bibliografie

1. ***Brevet SUA nr.3.527.658/1970
2. ***Brevet SUA nr.3.697.454/1973
3. KLEIN,A. și JENKINS,D.I., Water Poli.Contr.Fed. 46, nr.9, 1974, p. 2107
4. ***Brevet Franța, 2 192.789/1974
5. ***Brevet Franța, 2.171.972/1973
6. BUTTERY,D.N., Plasticizers, London, 1958
7. CEAUȘESCU, E., Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari, Ed.Academiei RSR, București, 1974
8. *** Brevet URSS nr. 406.161/1973
9. *** Brevet Germania nr. 2,153.282/1972
10. *** Brevet URSS nr. 376.293/1973
11. *** Brevet SUA nr.3.256.185/1966
12. *** Brevet SUA nr.3.200.107/1966
13. *** Brevet URSS nr. 510.534/1976
14. *** Brevet URSS nr. 375.871/1973
15. BLAGA,A. și ROBU,C., Chimia și tehnologia polimerilor pentru pelicule, Ed.Tehnică, București, 1977
16. OLTEAN,D., Tehnologia plastifianților esteri, Ed.Tehnică, București, 1980
17. ȚEPEȘ,G., Sinteza unor auxiliari de prelucrare pe bază de acizi dicarboxilici pentru industria ușoară, Teza de doctorat, Institutul Politehnic București, 1981
18. BERTIN, I. și KOGAN,H., J.Am.Chem.Soc.,1974, p.8113
19. ***Brevet Germania nr. 2.626.420/1977
20. STERNBERG,S., LANDAUER,O., MATEESCU,C.,GEANĂ,D. și VIȘAN,T., Chimie fizică, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1981

Intrat în redacție : 30 III 1993

ILEANA PONORAN
LAMBRACHE PAPAHAGI
VASILE MIHĂILĂ

Studiul mecanismului de reacţie în procesul de oxidare a *n*-alcanilor cu atomi marcaţi

C.Z.: 547. 21

In order to establish the oxygen attack on the n-alkane chain we studied catalytic oxidation of n-dodecane (1-^{14}C). The composition of monocarboxylic acids was determineted by the distribution of the radioactivity in thin-layer chromatography.

În scopul elucidării unor aspecte teoretice legate de oxidarea catalitică a *n*-alcanilor în fază lichidă cu oxigen molecular, s-au iniţiat o serie de lucrări [5,7] care au avut drept scop determinarea locului în care este atacată carbocatena.

S-au efectuat studii asupra cineticii reacţiei de oxidare a *n*-alcanilor determinându-se componentele de reacţie prin analiză gaz cromografică, cromatografie pe hârtie, cromatografie pe coloană şi în strat subţire. Pe baza acestor studii s-au emis o serie de ipoteze referitoare la poziţia în care se rupe catena *n*-alcanilor în cazul oxidării cu oxigen molecular, termic sau catalitic. Cea mai plauzibilă ipoteză este cea a lui Prükner [1], care presupune că ruperea catenei hidrocarburii se face cu atât mai uşor cu cât catena este mai lungă, fiind vizate grupele metilenice care se află mai aproape de mijlocul catenei. Ipoteza a fost confirmată de Ermolaeva[2], Boult[3] şi de o serie de lucrări ale unor cercetători români [4-9].

Partea experimentală

În vederea obţinerii unor rezultate certe referitoare la locul de atac al oxigenului asupra carbocatenei *n*-alcanului, s-a utilizat o metodă radiometrică de studiu, respectiv de analiză a produselor de reacţie (acizii monocarboxilici).

În acest scoop s-a oxidat *n*-dodecan marcat (1-^{14}C) Merck având caracteristicile următoare: activitatea totală 150 C_i, activitatea specifică 0,4 C_i/m moli; concentraţia radioactivă 1,5 C_i/ml; puritate 99%.

Oxidările s-au efectuat catalitic (în prezenţă de colină de Cu, Sn, şi Ce) la temperatura de 140°, într-un reactor de formă cilindrică prevăzut la partea inferioară cu o placă poroasă din sticlă prin care se barbotează agentul de oxidare(oxigen) cu un debit de 5 l/h.

Durata oxidărilor a fost de 3 h.

În paralel, în aceleaşi condiţii, s-au oxidat *n*-dodecan nemarcat.

Produsul oxidat s-a prelucrat în vederea separării acizilor monocarboxilici rezultaţi[4].

Identificarea acizilor monocarboxilici rezultaţi la oxidarea *n*-dodecanului nemarcat s-a făcut gaz cromatografic, iar a celor obţinuţi în urma oxidării *n*-dodecanului marcat s-a efectuat prin radiocromatografie analitică în strat subţire, utilizându-se tehnica ascendentă cu o singură migrare.

Drept absorbanţi în tehnica radiocromatografică în strat subţire s-au utilizat silicagel G - Merck, oxid de aluminiu G-Merck, celuloză MN 300. Deoarece la cromatogramele efectuate pe oxid de aluminiu şi celuloză s-a constatat că spoturile etaloanelor au la migrare cozi lungi, care se suprapun, motiv pentru care nu se poate determina cu exactitate R_f, pentru fiecare component, s-a renunţat la utilizarea celor doi absorbanţi.

Prof.dr.ing. ILEANA PONORAN, Academia de Studii Economice, Bucureşti. Facultatea de Management., prof.ing. LAMBRACHE PAPAHAGI,Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială,
dr. ing. VASILE MIHĂILĂ Institutul de Fizică Atomică, Măgurele

Din sistemele de solvenți utilizați la separarea etaloanelor acizilor monocarboxilici s-au ales doar două, în urma rezultatelor încercărilor preliminare, pentru care separările au fost mai concludente:

- *n*-butanol : alcool etilic: soluție de amoniac (25%) 20 : 40 : 10;
- metiletilcetonă : alcool etilic : soluție de amoniac (25%) 60 : 15 : 15.

Valorile R_f pentru o parte din analizele cromatografice în strat subțire pe silicagel G, pentru etaloane, sunt prezentate în tabelul 1.

Pe plăcile cromatografice activate și aduse la temperatura ambiantă se aplică pe aceeași linie de strat (2 - 3cm de la baza plăcii) câte un spot din fiecare etalon și din amestecul de analizat (circa 0,1 mg).

După uscare spoturilor placa cromatografică se introduce în cuvă în poziție verticală și se lasă ca developantul să migreze până la 1-2 cm de marginea superioară a plăcii. După migrarea și uscarea plăcii, se vizualizează spoturile cu ajutorul reactivilor de identificare.

Reactivitatea s-a determinat cu ajutorul spectrometrului beta cu scintilatori lichizi tip LSC (Nuclear Entreprisis), utilizându-se scintilatori lichizi pe bază de toluen : PPO : POPOP cu eficacitate de măsurare a radioactivității de 90%.

În fiole de tip Packcard s-au introdus câte 10 ml scintilator și s-a determinat fondul de radioactivitate. S-a colectat silicagelul din dreptul fiecărui spot martor, s-a introdus în fiola cu scintilator și s-a măsurat radioactivitatea.

Tabelul 1

VALORILE R_f ÎN DIFERIȚI DEVELOPANȚI

Nr. crt.	Developantul	R_f											
		C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}
1.	*n*-BuOH: EtOH: NH_4OH (25%)												
	10 : 75 : 10	0,57	0,53	0,51	0,58	0,58	0,51	0,41	0,40	0,38	0,54	0,69	068
	8 : 75 : 8	0,36	0,43	0,32	0,38	0,39	0,40	0,39	0,38	0,41	0,36	0,25	0,21
	20 : 50 : 10	0,66	0,65	0,64	0,64	0,64	0,64	0,71	0,75	0,80	0,83	0,81	0,81
	20 : 40 : 10	0,60	0,65	0,70	0,75	0,78	0,81	0,83	0,85	0,88	0,90	0,93	0,95
	20 : 60 : 25	0,70	0,71	0,69	0,75	0,77	0,77	0,77	0,80	0,82	0,83	0,91	0,95
	20 : 30 : 20	0,35	0,30	0,43	0,46	0,48	0,50	0,49	0,49	0,51	0,58	0,62	0,69
2.	MEC : EtOH: NH_4OH (25%)												
	40 : 10 : 20	0,36	0,31	0,43	0,48	0,48	0,55	0,46	0,48	0,58	0,61	0,63	0,71
	40 : 10 :10	0,15	0,12	0,23	0,27	0,27	0,28	0,28	0,26	0,20	0,22	0,27	0,34
	50 : 10 : 10	0,11	0,08	0,17	0,23	0,23	0,25	0,26	0,25	0,27	0,29	0,32	0,35
	65 : 15 : 15	0,18	0,15	0,31	0,38	0,41	0,46	0,50	0,53	0,55	0,58	0,63	0,68
	65 : 15 : 20	0,15	0,10	0,17	0,21	0,21	0,23	0,24	0,20	0,18	0,19	0,22	0,30
	65 : 15 : 25	0,11	0,08	0,17	0,20	0,20	0,23	0,26	0,23	0,21	0,25	0,26	0,31
	65 : 15 : 28	0,25	0,10	0,25	0,31	0,33	0,34	0,28	0,25	0,20	0,18	0,18	0,20
	65 : 15 : 30	0,10	0,08	0,17	0,26	0,24	0,22	0,20	0,20	0,20	0,20	0,22	0,23
3.	Et_2O : EP												
	5 : 95	0,07	0,10	0,20	0,40	0,35	0,28	0,31	0,40	0,34	0,17	0,12	0,12
4.	MEC : $CHCl_3$: H_2O												
	65 : 15 : 5	0,60	0,80	0,88	0,90	0,90	0,91	0,89	0,88	0,88	0,88	0,78	0,87
	65 : 15 : 10	0,39	0,54	0,75	0,78	0,80	0,81	0,78	0,80	0,75	0,73	0,63	0,60

Rezultate şi discuţii

Radioactivitatea probei aplicate în placa cromatografică a fost stabilită din activitatea totală a produsului oxidat, care s-a determinat în acelaşi sistem de măsură.

Cu ajutorul numărului de impulsuri înregistrat de aparat şi eficacităţii, s-a determinat radioactivitatea absolută a fiecărui component cu ajutorul relaţiei :

$$A = \frac{N}{3,7 \cdot 60 \cdot 10^4}$$

unde : A reprezintă radioactivitatea în micro Curie;

N - numărul absolut de impulsuri

Pentru determinarea cantitativă a componenţilor din amestecul de analizat, se determină distribuţia de radioactivitate pe placa cromatografică. Cunoscându-se locul în care a migrat fiecare etalon şi distribuţia de radioactivitate se determină compoziţia amestecului, cantitatea fiecărui component stabilindu-se cu relaţia :

$$m_x = m\frac{N_x}{N}$$

unde : m reprezintă masa probei aplicată pe placă;

m_x - masa componentului de determinat;

N - numărul de impulsuri ale probei aplicate;

N_x -numărul de impulsuri ale componentului.

Rezultatele obţinute sunt prezentate în tabelul 2 şi graficele din figurile 1 şi 2. Pentru comparaţie în tabelul 1 sunt prezentate şi datele obţinute la analiza gaz cromatografică a acizilor monocarboxilici rezultaţi la oxidarea *n*-dodecanului în aceleaşi condiţii.

Comparând datele obţinute la oxidarea *n*-dodecanului cu cele rezultate la oxidarea *n*-dodecanului marcat (1-^{14}C) - tabelul 2 şi figurile 1 şi 2, se constată că repartiţia acizilor monocarboxilici rezultaţi este apropiată.

Tabelul 2

COMPOZIŢIA ACIZILOR MONOCARBOXILICI REZULTAŢI LA OXIDAREA n- DODECANULUI ŞI A *n*-DODECANULUI MARCAT (1 -^{14}C)

Nr.atomi de C în molecula acidului	Valorile R_f		Număr impulsuri	% molare	
	Sist. .1	Sist. 2		radiocromatografic	gazcromatografic
2	0,65	0,15	2101	3,50	4,11
3	0,70	0,31	3317	5,52	5,10
4	0,75	0,38	3617	6,02	5,81
5	0,78	0,41	3653	6,08	6,38
6	0,81	0,46	6417	10,68	10,11
7	0,83	0,50	13151	21,89	22,31
8	0,85	0,53	13860	23,07	23,57
9	0,88	0,55	8160	13,59	14,41
10	0,90	0,58	2766	4,61	5,16
11	0,93	0,63	946	1,58	0,53
12	0,95	0,68	2077	3,46	2,51

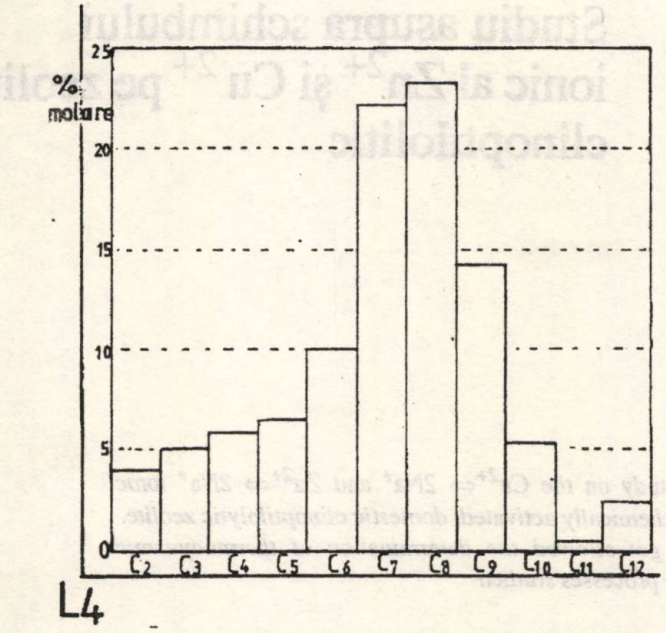


Fig.1 Repartiția acizilor monocarboxilici obținuți la oxidarea *n*-dodecanului

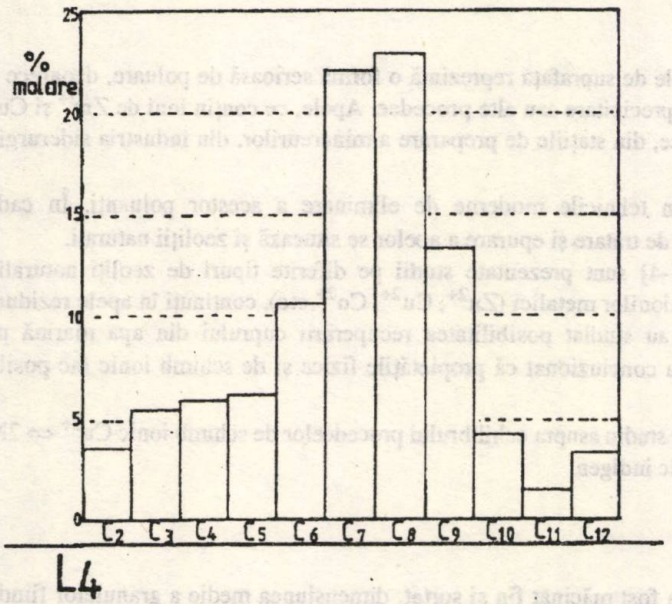


Fig.2. Repartiția acizilor monocarboxilici obținuți la oxidarea *n*-dodecanului marcat (1 - ^{14}C)

Concluzii

a. Oxidarea *n*-dodecanului marcat cu izotopul (1-^{14}C) confirmă univoc faptul că atacul oxigenului asupra substratului are loc mai ușor la grupele metilenice centrale în raport cu cele marginale.

b. Metoda analitică stabilită de autori, bazată pe utilizarea unui substrat marcat și pe determinarea radioactivității selective a compușilor separați prin metoda cromatografică, constituie o modalitate generală de studiu a proceselor de oxidare a celor mai variate substraturi organice.

Bibliografie

1. PRÜKNER,H., Chem.Tech., **5**, 1952, p.193
2. ERMOLAEVA,L.L., MOSCOVICI,L.L. și FREIDIN,B.C., Neftepererab.Neftekhim., **35**, 1968
3. BOULT,V., WADE,G. și TENNANT,G., Brevet Anglia, 1143213, 1969
4. DRIMUȘ, I. și PAPAHAGI, L., Rev.Roum. Chim., **20**, nr.7, 1975, p. 974
5. DRIMUȘ, I. și PAPAHAGI, L., Rev.Roum. Chim., **23**, nr.2, 1978, p. 210
6. AVRAM,R., PAPAHAGI, L. și ILIUȚĂ,I., Rev.Roum. Chim., **26**, nr.9-10, 1981, p. 1279
7. AVRAM,R., TRIFAN,M., PAPAHAGI, L., CRISTESCU,C. și DUȚĂ,L, Bul.Inst.Politehnic București, **50**, 1988, p.25
8. AVRAM,R., CĂLINESCU,I., PAPAHAGI,L. și TRIFAN,M., Bul.Inst. Politehnic București, **52**, nr.3-4, 1990, p. 35
9. PAPAHAGI,L., AVRAM,R., SAVU,D., DUȚĂ,I. și CRISTESCU,C., Rev.Chim. (București), **43**, nr.3-4, 1992, p. 113

Intrat în redacție : 26 XII 1992

RODICA PODE
GEORGETA BURTICĂ
AUREL IOVI
VASILE PODE
TEODORA MIHALACHE

Studiu asupra schimbului ionic al Zn^{2+} și Cu^{2+} pe zeolit clinoptilolitic

C.Z.: 661. 183. 124

This paper presents a study on the $Cu^{2+} \Leftrightarrow 2Na^{+}$ and $Zn^{2+} \Leftrightarrow 2Na^{+}$ ionic exchange processes, on chemically activated, domestic clinoptilolytic zeolite. The experimental data got allowed the determination of thermodynamic values characterizing the processes studied

Prezența metalelor grele în apele de suprafață reprezintă o formă serioasă de poluare, deoarece ele nu se pot îndepărta ușor prin oxidare, precipitare sau alte procedee. Apele, ce conțin ioni de Zn^{2+} și Cu^{2+} provin de la întreprinderile metalurgice, din stațiile de preparare a minereurilor, din industria siderurgică galvanotehnică etc.

Schimbul ionic face parte din tehnicile moderne de eliminare a acestor poluanți. În cadrul schimbătorilor utilizați în tehnologiile de tratare și epurare a apelor se situează și zeoliții naturali.

În literatura de specialitate [1-4] sunt prezentate studii pe diferite tipuri de zeoliți naturali și sintetici, utilizați pentru eliminarea cationilor metalici (Zn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+} etc), conținuți în apele reziduale.

Senyavin și colaboratorii [5] au studiat posibilitatea recuperării cuprului din apa marină prin intermediul tufului clinoptilolitic și au concluzionat că propietățile fizice și de schimb ionic fac posibilă această recuperare.

În această lucrare se prezintă un studiu asupra echilibrului procedeelor de schimb ionic $Cu^{2+} \Leftrightarrow 2Na^{+}$ și $Zn^{2+} \Leftrightarrow 2Na^{+}$ pe zeolit clinoptilolitic indigen.

Partea experimentală

Zeolitul clinoptilolitic utilizat a fost măcinat fin și sortat, dimensiunea medie a granulelor fiind de 30 μm. Zeolitul sortat a fost activat în forma Z - Na[6] și a fost păstrat în fiole închise ermetic.

Echilibrul proceselor de schimb :

$$2Na^{+}_{Z} + Zn^{2+}_{sol} \Leftrightarrow 2Na^{+}_{sol} + Zn_{Z}^{2+}$$

$$2Na^{+}_{Z} + Cu^{2+}_{sol} \Leftrightarrow 2Na^{+}_{sol} + Cu_{Z}^{2+}$$

în care :

Z - reprezintă faza solidă;
sol - reprezintă faza lichidă;

a fost studiat pentru trei temperaturi: 25°C, 35°C, 55°C, utilizând ape cu conținut de 490 mg Zn^{2+}/l și respectiv 512 mg Cu^{2+}/l.

Probe de câte 25 ml din aceste ape, la care s-a adăugat o cantitate determinată de zeolit, au fost menținute la temperatură constantă, sub agitare, timp de 12 h, într-un termostat tip SHAKER BATH. Zeolitul s-a separat prin centrifugare, iar în supernatant s-a determinat conținutul în ioni de Zn^{2+} și Cu^{2+}, prin metode clasice (complexonometric).

Ing.RODICA PODE, dr.ing.GEORGETA BURTICĂ, dr.ing.AUREL IOVI, ing.VASILE PODE și ing.TEODORA MIHALACHE, Universitatea Tehnică Timișoara. Facultatea de Chimie Industrială

Tabelul 1

DATELE EXPERIMENTALE ŞI DE CALCUL PRIVIND ECHILIBRUL ÎN SISTEMUL $2Na^+ \Leftrightarrow Zn^{2+}$, LA DIFERITE TEMPERATURI

Nr. crt.	Cantitatea de zeolit, g/l	Concentraţia de echilibru, mg Zn^{2+}/l	Cantitatea reţinută, Zn^{2+}/g
		25°C	
1.	2,302	448,5	0,55
2.	7,068	362,6	0,55
3.	15,880	240,5	0,48
4.	23,642	146,25	0,45
5.	35,132	81,25	0,36
		35°C	
1.	2,318	432,0	0,77
2.	6,764	340,5	0,68
3.	15,964	165,0	0,62
4.	23,144	113,0	0,50
5.	34,024	54,8	0,39
		55°C	
1.	2,285	431,5	0,79
2.	6,813	327,5	0,74
3.	15,831	158,5	0,64
4.	22,728	106,6	0,52
5.	51,432	41,5	0,27

Rezultate şi discuţii

Datele experimentale obţinute în cazul schimbului ionic $Zn^{2+} \Leftrightarrow 2Na^+$ sunt prezentate în tabelul 1.

Capacitatea maximă de schimb a zeolitului clinoptilolitic determinată experimental este de 1,80 mvali/g zeolit.

Pe baza datelor experimentale, s-au calculat fracţiile echivalente ale ionului Zn^{2+} în soluţie (Zn_S^{2+}) şi faza solidă (Zn_Z^{2+}) şi s-au trasat izotermele de schimb ionic (fig 1).

Pentru schimbul ionic $Cu^{2+} \Leftrightarrow 2Na^+$, datele experimentale sunt prezentate în tabelul 2.

În figura 2 sunt prezentate izotermele de schimb ionic.

Aplicând legea acţiunii maselor echilibrului de schimb ionic, au fost determinaţi coeficienţii raţionali de selectivitate($K_{Na^+}^{Zn^{2+}}$ şi $K_{Na^+}^{Cu^{2+}}$) respectiv coeficienţii de selectivitate corectaţi ($K'^{Zn^{2+}}_{Na^+}$ şi $K'^{Cu^{2+}}_{Na^+}$). În calculul acestora s-au luat în consideraţie coeficienţii de activitate a sărurilor în soluţie, la echilibru [7].

Pentru calculul constantelor termodinamice s-a utilizat ecuaţia lui Gaines şi Thomas [7]. Pentru evaluarea integralei din membrul drept al ecuaţiei:

$$\lg K_a = (z_{Na} - z_{Me}) + \int_0^1 \lg K'^{Me^{2+}}_{Na^+} \cdot dX_Z^{2+} \qquad (1)$$

s-au utilizat dependenţele $\lg K'^{Me^{2+}}_{Na^+} \leftrightarrow X_Z^{2+}$ (fig.3 - 4), în care:

z_{Na}, z_{Me} sunt sarcinile cationilor interschimbabili;

Me^{2+} - reprezintă ionul Cu^{2+}, respectiv Zn^{2+};

X_Z^{2+} - fracţia echivalentă a cationului Cu^{2+}, respectiv Zn^{2+}, în faza solidă.

Entalpiile libere (ΔG) şi entalpiile (ΔH) s-au calculat cu relaţiile:

$$\Delta G = \frac{RT}{z_{Na} \cdot z_{Me}} \cdot \lg K_a \qquad (2)$$

$$\Delta H = -\frac{R}{z_{Na} \cdot z_{Me}} \cdot \frac{d \ln K_3}{d(1/T)} \qquad (3)$$

Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 3.

Constanta termodinamică a fost calculată pentru o valoare a fracției echivalente în faza lichidă $X_S^{2+} = 0,5$.

Valorile entalpiei libere pentru schimbul $Cu^{2+} \Leftrightarrow 2Na^+$, indică afinitatea mai mare a zeolitului utilizat pentru ionul Cu^{2+} comparativ cu ionul Zn^{2+}. Valorile pozitive ale entalpiei ΔH confirmă influența pozitivă a temperaturii asupra proceselor de schimb studiate.

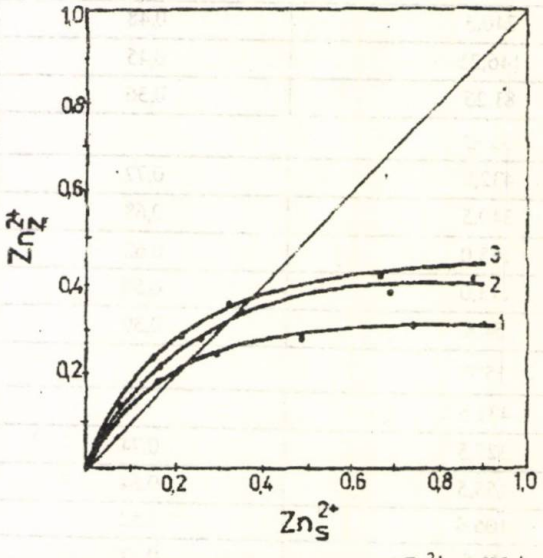


Fig.1. Izotermele de schimb pentru procesul $Zn^{2+} \Leftrightarrow 2Na^+$
1 - 25°C; *2* - 35°C; *3* - 55°C

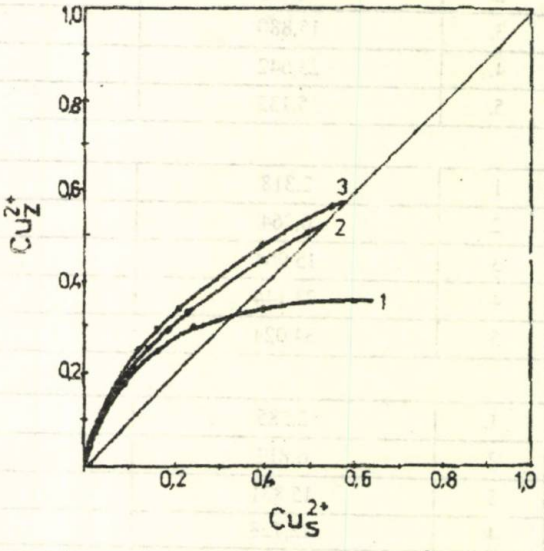


Fig.2. Izotermele de schimb pentru procesul $Cu^{2+} \Leftrightarrow 2Na^+$
1 - 25°C; *2* - 35°C; *3* - 55°C

Tabelul 2

DATELE EXPERIMENTALE ȘI DE CALCUL PRIVIND ECHILIBRUL ÎN SISTEMUL $2Na^+ \Leftrightarrow Cu^{2+}$ LA DIFERITE TEMPERATURI

Nr. crt.	Cantitatea de zeolit, g/l	Concentrația de echilibru, mg Cu^{2+}/l	Cantitatea reținută, mvali Cu^{2+}/g
		25°C	
1.	9,748	312,32	0,64
2.	15,780	204,80	0,61
3.	22,648	122,88	0,54
4.	31,280	81,92	0,43
5.	46,680	30,72	0,30
		35°C	
1.	9,056	248,32	0,91
2.	12,192	204,80	0,79
3.	20,996	115,20	0,59
4.	30,748	71,68	0,45
5.	47,176	25,60	0,31
		55°C	
1.	7,640	271,36	0,98
2.	11,412	204,80	0,84
3.	21,536	104,96	0,59
4.	30,784	58,88	0,46
5.	44,940	23,04	0,33

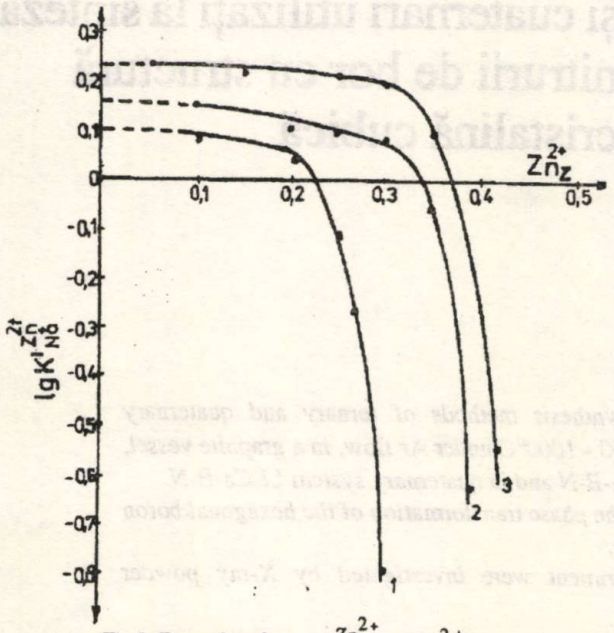


Fig.3. Dependențele $\lg K'^{Zn^{2+}}_{Na^+} - Zn^{2+}_Z$
1 - 25°C; *2* - 35°C; *3* - 55°C

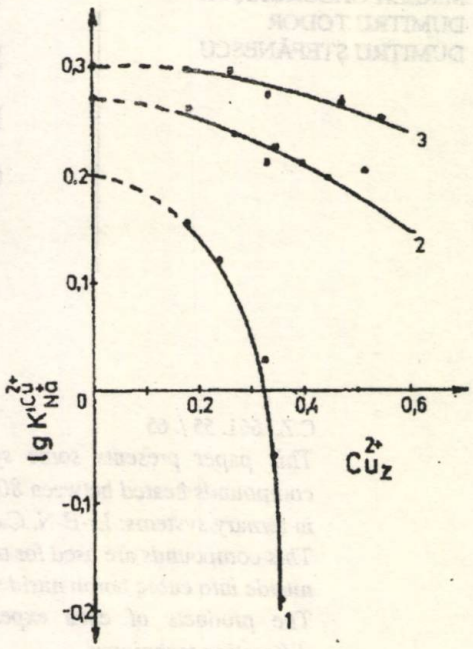


Fig.4. Dependențele $\lg K'^{Cu^{2+}}_{Na^+} - Cu^{2+}_Z$
1 - 25°C; *2* - 35°C; *3* - 55°C

Tabelul 3

VALORILE CONSTANTELOR TERMODINAMICE

Procesul de schimb	Temperatura, °K	$\ln K_a$ (X_S^{2+}= 0,5)	ΔG,J/mol	ΔH,kJ/mol
$Zn^{2+} \Leftrightarrow 2Na^+$	298	-0,0311	1277,3	1,74
	308	-0,9677	1239,0	
	328	-0,9034	1231,8	
$Cu^{2+} \Leftrightarrow 2Na^+$	298	-0,9451	1170,8	3,9
	308	-0,7269	930,7	
	328	-0.6455	880,1	

Concluzii

Forma izotermelor de schimb și valoarea pozitivă a entalpiilor libere indică selectivittea mai redusă a zeolitului clinoptilolitic pentru cei doi cationi. Gradul maxim de schimb nu a fost atins, cauza fiind efectul de sită ionică.

Valoarea entalpiei indică influența pozitivă a temperaturii asupa proceselor studiate.

Gradul de schimb în procesul de schimb $Cu^{2+} \Leftrightarrow 2Na^+$ este mai mare decât în procesul de schimb $Zn^{2+} \Leftrightarrow 2Na^+$, probabil datorită razei ionului de cupru hidratat (4,19 Å) mai mică decât a ionului de zinc hidratat (4,30 Å) [4].

Bibliografia

1. SAND,L.B. și MUMPTON,F.A., Natural zeolites: Occurrence, Properties Use, Elmsford, New York, Pergamon Press, 1978, p.576
2. BÂLBĂ,N., BÂLBĂ,D., MIHĂILĂ,G. și NAUM, N., Rev.Roum. Chim., **32**, nr.6, 1987, p.563
3. BOLD,A., VASILE,A., POPA,A., CRUCEANU,M., POPOVICI., E. și ALEXANDROAIE, M., Rev.Roum.Chim., **34**, nr.8, 1989, p.1699
4. RENAUD,C., Le CLOIREC,P., BLANCHARD,G. și MARTIN, G., Posibilité d'élimination de cations toxiques contenus dans les eaux au moyen de clinoptilolite, T.S.M., - L'eau, 1980, p.259
5. BĂRBAT,A. și MARTON,A., Tufurile vulcanice zeolitice, Ed.Dacia, Cluj-Napoca, 1989, p.221
6. PODE,R., BURTICĂ,G., PODE,V. și IOVI,A., Rev.Chim.(București), **40**, nr.10-12, 1991, p.521
7. CRUCEANU,N., POPOVICI,E., BÎLBĂ,N., NAUM, N., VLĂDESCU,L., RUSSU,R. și VASILE,S.,Site moleculare zeolitice, Ed.Științifică și Enciclopedică, București, 1986

Intrat în redacție : 23 XII 1992

MIRELA GHEORGHIŞOR
DUMITRU TODOR
DUMITRU ŞTEFĂNESCU

Obţinerea de compuşi ternari şi cuaternari utilizaţi la sinteza nitrurii de bor cu structură cristalină cubică

C.Z.: 661. 55 /. 65

This paper presents some synthesis methods of ternary and quaternary compounds heated between 800 - 1000°C under Ar flow, in a graphite vessel, in ternary systems: Li-B-N, Ca-B-N and in quaternary system Li-Ca-B-N.
This compounds are used for the phase transformation of the hexagonal boron nitride into cubic boron nitride.
The products of each experiment were investigated by X-ray powder diffraction techniques.

Lucrarea îşi propune efectuarea unor experimentări de sinteză a unor compuşi ternari şi cuaternari utilizaţi la transformarea de fază a nitrurii de bor hexagonale în nitrură de bor cubică.

Nitrura de bor (BN) există sub două forme cristaline alotropice asemănătoare carbonului:

- BN cubică obţinută la presiuni şi temperaturi foarte mari, izostructurală cu diamantul;
- BN hexagonală obţinută prin diverse reacţii de sinteză, izostructurală cu grafitul şi care se obţine mult mai uşor decât cea cubică.

Nitrura de bor este comercializată sub diferite denumiri : Ambrotite (De Beers), Borazon (General Electric), Elbor (CSI), Cubonit (CSI) [1].

Nitrura de bor cubică este un material scump şi poate înlocui diamantul atunci când se doreşte evitarea unor interacţiuni chimice cu carbonul, în plus este inertă faţă de fier [2].

În general există două metode de obţinere a nitrurii de bor cubice:

1. sinteza nitrurii de bor în stare de cristalizare dorită (respectiv cubică) la temperaturi şi presiuni ridicate (t = 3500°C; p = 5 GPa);

2. sinteza nitrurii de bor cubice prin transformarea de fază a nitrurii de bor hexagonale în prezenţă de catalizatori.

Totuşi câteva informaţii ale proceselor controlate catalitic cu privire la formarea nitrurii de bor cubice au fost evidenţiate de De Vries şi Fleischer [3].

Magneziu sau alţi compuşi în sistemul B-Mg-N sunt catalizatori de formare a nitrurii de bor cubice. Reacţia dintre Mg şi BN hexagonală are loc la temperatură mult mai mare decât punctul de topire al Mg (t = 1700°C şi p = 5 GPa) [4].

Alţi compuşi utilizaţi la sinteză sunt:

- apă, uree, borat de amoniu, fluorură de amoniu la temperaturi între t = 900 - 1900°C şi p = 5 - 6 GPa [5]; compuşi fără BN care pot fi consideraţi catalizatori;
- în prezenţă de compuşi ternari de tipul Li_3BN_2 (t = 1500°C; p = 5,5 GPa) [6]; $Mg_3B_2N_4$ (t = 1300°C; p = 2.5 GPa); $Ca_3B_2N_4$ (t = 1100°C; p = 2.5 GPa) [8]; compuşi care conţin B şi N care pot fi consideraţi drept precursori ai formării BN;
- în prezenţa de compuşi cuaternari de tipul $LiCaBN_2$ (t = 1450°C; p = 5.5 GPa) [9]; compuşi care

Ing.MIRELA GHEORGHIŞOR, dr.chim. DUMITRU TODOR, fiz. DUMITRU ŞTEFĂNESCU, MATPUR S.A.

conţin B şi N care pot fi consideraţi drept precursori ai formării BN;

- în prezenţa de catalizatori : MgB_2 +3% Bi (t = 1300 - 1700°C; p = 5 GPa) [10].

Având în vedere că fabricarea industrială a nitrurii de bor cubice prin procedeul care utilizează pulbere de nitrură de bor hexagonală şi pulbere de catalizatori necesită temperaturi înalte cuprinse între 1400-1800°C şi presiuni de circa 4 - 6 GPa autorii şi-au propus sintetizarea unor compuşi ternari (Li_3BN_2 şi $Ca_3B_2N_4$) şi cuaternari ($LiCaBN_2$) care au drept scop micşorarea temperaturii şi presiunii de lucru, precum şi îmbunătăţirea performanţelor cristalelor de nitrură de bor cubică.

Partea experimentală

Materiile prime utilizate pentru obţinerea compuşilor Li_3BN_2, $Ca_3B_2N_4$ şi $LiCaBN_2$ sunt următoarele:

- nitrura de bor hexagonală pulbere (BN) cu un conţinut de maxim 0.1% B_2O_3, maxim 1.5% O_2; 54.5 %N_2 şi 43% cu un diametru median al particulelor de 5 μ;
- nitrura de calciu (Ca_3N_2) de puritate 99%;
- nitrura de litiu (Li_3N) de puritate 94%.

Compusul ternar Li_3BN_2 s-a sintetizat pornind de la un amestec de pulberi de BN hexagonală şi Li_3N cântărite corespunzător raportului stoichiometric BN:Li_3N = 1:1.1. Pentru realizarea unor omogenizări cât mai bune, amestecul de pulberi a fost trecut de 5 ori prin sita standardizată de 160 μ. Acest procedeu de omogenizare a fost folosit şi pentru celelalte amestecuri de pulberi utilizate în sinteza altor compuşi prezentaţi în lucrare. Astfel, s-au luat în lucru 10 g de pulbere din amestecul rezultat ce a fost introdus într-o matriţă de grafit şi presat la cald în atmosferă inertă-Ar la 5 kgf/mm^2 timp de 30 min. la temperatura de 800°C. Răcirea produsului de reacţie s-a realizat în atmosferă de argon. De asemenea, 10 g de pulbere din acelaşi amestec a fost pastilat, după care a fost introdus într-un creuzet de grafit într-o instalaţie tip TDK la temperatura de 820°C în atmosfera inertă-Ar timp de 45 min.

Compusul ternar $Ca_3B_2N_4$ a fost sintetizat pornind de la un amestec de pulberi de BN hexagonală şi Ca_3N_2 în raport stoichiometric : BN hexagonală : Ca_3N_2 = 2:1. S-au făcut experimentări de sinteză a compusului ternar $Ca_3B_2N_4$ la temperaturi de 900°C; 1000°C şi 1300°C în atmosferă inertă-Ar la 4 kgf/mm^2 timp de 40 min.

Compusul cuaternar $LiCaBN_2$ a fost sintetizat astfel:

a) pornind de la un amestec de pulberi Li_3N; Ca_3N_2 şi BN hexagonală în raport stoichiometric Li_3N : Ca_3N_2 : BN = 1:1:3. Probe de câte 10 g amestec au fost tratate timp de 40 min în atmosferă inertă-Ar la 4 kgf/mm^2, la temperaturile de : 850°C, 1000°C şi 1300°C.

b) pornind de la Li_3BN_2 sintetizat în condiţiile prezentate şi Ca_3N_2 într-un raport stoichiometric 1:1, la temperatura de 900°C timp de 40 min. în atmosferă reducătoare - Ar şi o presiune de 4 kfg/mm^2.

c) pornind de la $Ca_3B_2N_4$ sintetizat în condiţiile prezentate şi Li_3N într-un raport stoichiometric 1:1 , la temperatura de 1100°C timp de 40 min în atmosferă inertă-Ar şi o presiune de 4 kgf/mm^2.

d) pornind de la Li_3BN_2 sintetizat şi $Ca_3B_2N_4$ sintetizat într-un raport stoichiometric 1:1, la temperatura de 1250°C timp de 40 min în atmosferă inertă-Ar şi o presiune de 4 kgf/mm^2.

Pentru determinarea distribuţiei granulometrice a pulberilor s-a utilizat un analizor granulometric cu laser AGL 02 tip IAUC.

Tratamentele termice au fost făcute într-o instalaţie cu atmosferă controlată tip TDK-40 şi într-o instalaţie de presare la cald tip ASTRO-3506. Pentru determinarea structurii cristaline şi identificarea compuşilor obţinuţi în urma experimentărilor de sinteză s-a folosit analiza difractometrică cu raze X. În acest scop s-a utilizat un difractometru DRON - 3.

Rezultate şi discuţii

Probele obţinute în toate experimentele au fost analizate prin metode chimice calitative şi prin analize de difracţie de raze X.

Este de remarcat că toate sintezele de compuşi au fost făcute în atmosferă inertă-Ar şi la presiuni mai mari decât presiunea atmosferică de 4 -5 kgf/mm^2.

În cazul compusului ternar Li_3BN_2 sintetizat prin cele două metode s-a obţinut un produs de reacţie de culoare gri deschis, foarte dur, care nu se dizolvă în apă rece. În ambele metode prin analiza difractometrică de raze X s-a pus în evidenţă formarea compusului Li_3BN_2 aşa cum se prezintă în figurile 1*a* şi 1*b*.

În primele două cazuri de sinteză a compusului $Ca_3B_2N_4$ s-au obținut, în produșii de reacție, pe lângă compusul ternar Ca_3N_2 și BN hexagonală. Prin dizolvarea probei în acid clorhidric diluat a rezultat un reziduu alb corespunzător nitrurii de bor hexagonale. În cel de-al treilea caz compusul $Ca_3B_2N_4$ s-a format integral, prezența acestuia fiind evidențiată de difractograma prezentată în figurile 2a, 2b și 2c.

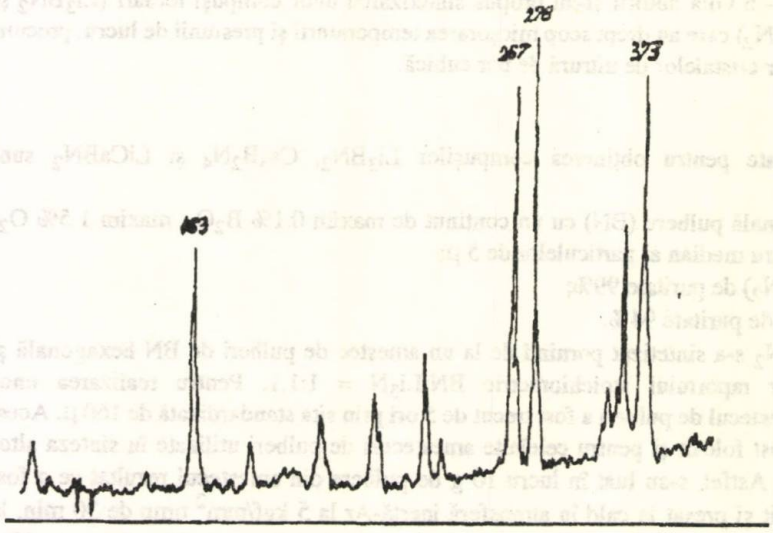


Fig.1a - Difractograma compusului Li_3BN_2 sintetizat la 800°C

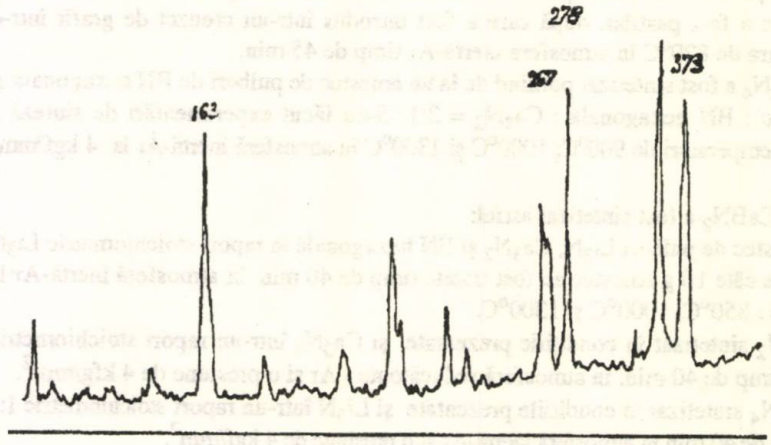


Fig.1b - Difractograma compusului Li_3BN_2 sintetizat la 820°C

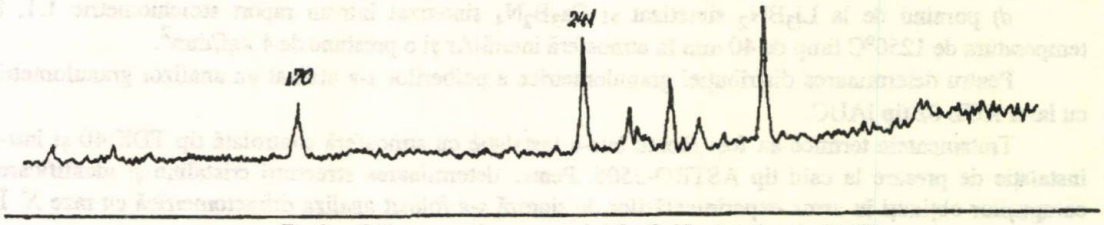


Fig.2a - Difractograma compusului $Ca_3B_2N_4$ sintetizat la 900°C

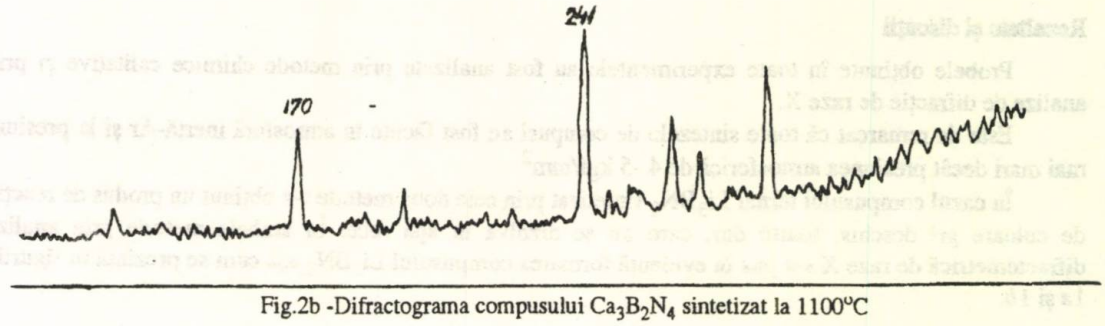


Fig.2b -Difractograma compusului $Ca_3B_2N_4$ sintetizat la 1100°C

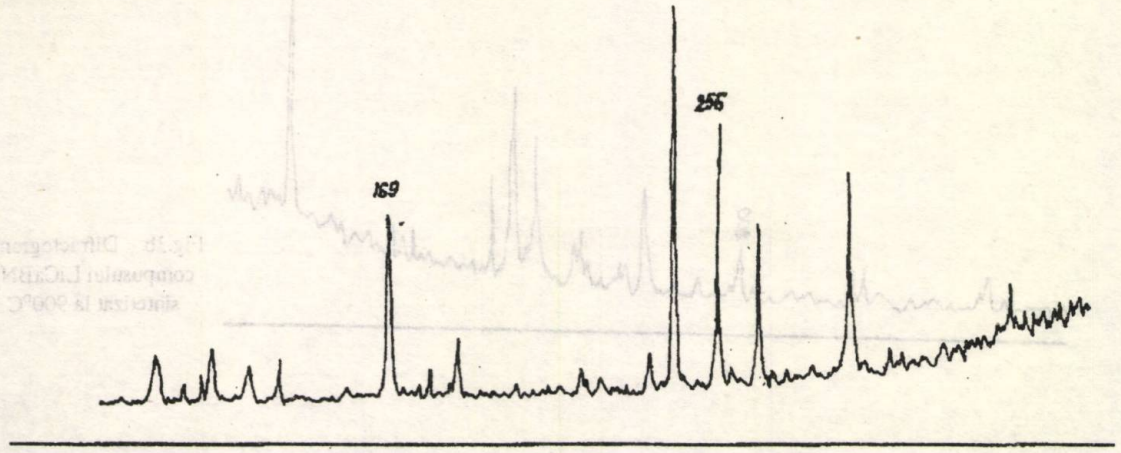


Fig.2c - Difractograma compusului $Ca_3B_2N_4$ sintetizat la 1300°C

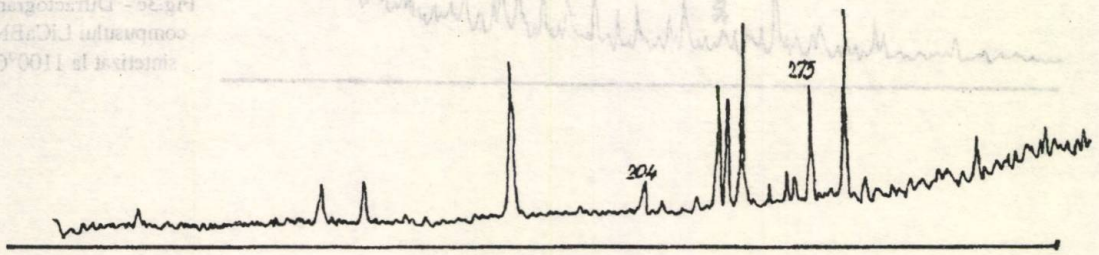


Fig.3a1 - Difractograma compusului $LiCa_3BN_2$ sintetizat la 850°C

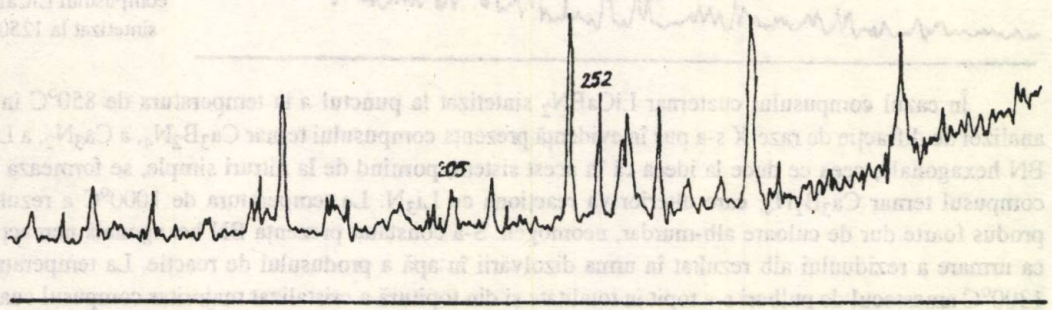


Fig.3a2 - Difractograma compusului $LiCaBN_2$ sintetizat la 1000°C

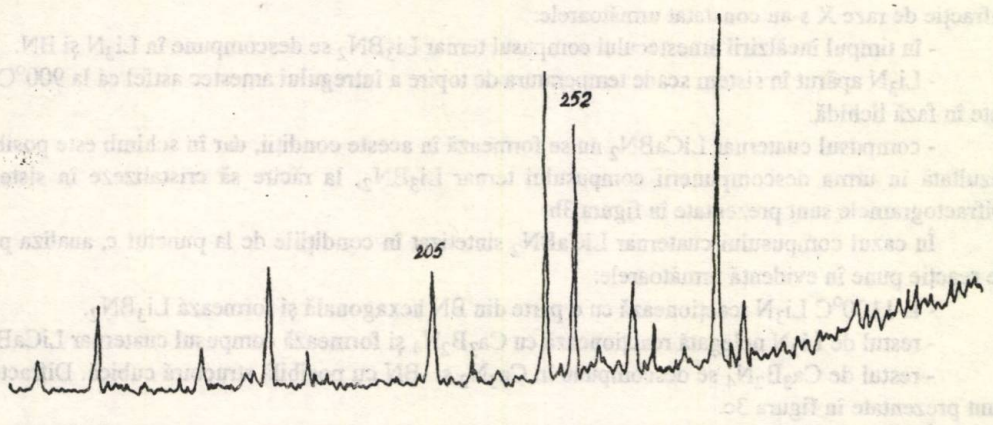


Fig.3a3 - Difractograma compusului $LiCaBN_2$ sintetizat la 1300°C

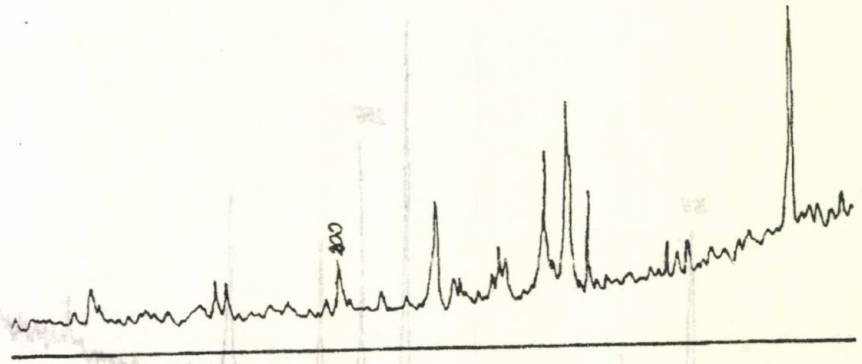


Fig.3b - Difractograma compusului $LiCaBN_2$ sintetizat la 900°C

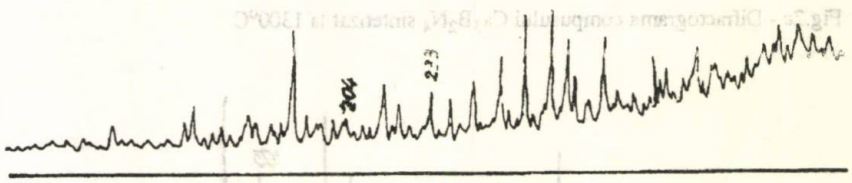


Fig.3c - Difractograma compusului $LiCaBN_2$ sintetizat la 1100°C

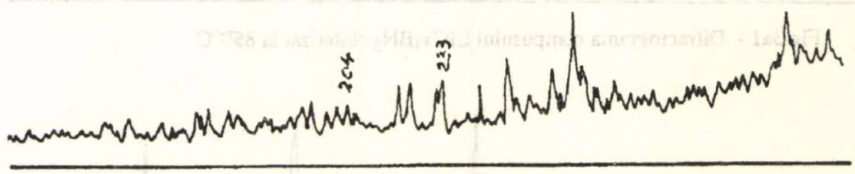


Fig.3d - Difractograma compusului $LiCaBN_2$ sintetizat la 1250°C

În cazul compusului cuaternar $LiCaBN_2$ sintetizat la punctul *a* la temperatura de 850°C în urma analizei de difracție de raze X s-a pus în evidență prezența compusului ternar $Ca_3B_2N_4$, a Ca_3N_2, a Li_3N și BN hexagonală, ceea ce duce la ideea că în acest sistem, pornind de la nitruri simple, se formează inițial compusul ternar $Ca_3B_2N_4$, care ulterior va reacționa cu Li_3N. La temperatura de 1000°C a rezultat un produs foarte dur de culoare alb-murdar, neomogen. S-a constatat prezența BN hexagonală nereacționată ca urmare a reziduului alb rezultat în urma dizolvării în apă a produsului de reacție. La temperatura de 1300°C amestecul de pulberi s-a topit în totalitate și din topitură a cristalizat majoritar compusul cuaternar $LiCaBN_2$ alături de BN hexagonală. Difractogramele sunt prezentate în figurile 3a1,3a2 și 3a3.

În cazul compusului cuaternar $LiCaBN_2$ sintetizat în condițiile de la punctul *b*, în urma analizei de difracție de raze X s-au constatat următoarele:

- în timpul încălzirii amestecului compusul ternar Li_3BN_2 se descompune în Li_3N și BN.
- Li_3N apărut în sistem scade temperatura de topire a întregului amestec astfel că la 900°C sistemul este în fază lichidă.
- compusul cuaternar $LiCaBN_2$ nu se formează în aceste condiții, dar în schimb este posibil ca BN rezultată în urma descompunerii compusului ternar Li_3BN_2, la răcire să cristalizeze în sistem cubic. Difractogramele sunt prezentate în figura 3b.

În cazul compusului cuaternar $LiCaBN_2$ sintetizat în condițiile de la punctul *c*, analiza produșilor de reacție pune în evidență următoarele:

- la 1100°C Li_3N reacționează cu o parte din BN hexagonală și formează Li_3BN_2.
- restul de Li_2N nelegată reacționează cu $Ca_3B_2N_4$ și formează compusul cuaternar $LiCaBN_2$.
- restul de $Ca_3B_2N_4$ se descompune în Ca_3N_2 și BN cu posibilă structură cubică. Difractogramele sunt prezentate în figura 3c.

În cazul compusului cuaternar $LiCaBN_2$ sintetizat în condițiile de la punctul *d*, în timpul procesului de încălzire și răcire au loc următoarele transformări:

- la 1250°C compusul Li_3BN_2 se descompune în Li_3N și BN.

- Li_3N rezultat în urma descompunerii Li_3BN_2 reacționează în totalitate cu compusul ternar $Ca_3B_2N_4$ și formează compusul cuaternar $LiCaBN_2$.

Și în acest caz nitrura de bor rezultată din descompunerea Li_3BN_2 prezintă maxime de difracție corespunzătoare structurii cubice. Difractogramele sunt prezentate în figura 3d.

Concluzii

Sinteza compușilor ternari și cuaternari s-a făcut în condiții diferite, la temperaturi cuprinse între 800-1300°C în atmosferă controlată și la presiune 4 - 5 kgf/mm^2. În urma analizelor efectuate se pot trage următoarele concluzii:

- compușii ternari Li_3BN_2 și $Ca_3B_2N_4$ se sintetizează la 800°C și respectiv 1300°C;

- compusul cuaternar $LiCaBN_2$ nu se sintetizează când se pornește de la Li_3N_2 și Ca_3N_2; se formează parțial când se pleacă de la compușii ternari Li_3BN_2 și $Ca_3B_2N_4$ și se formează în totalitate când se pleacă de la BN hexagonală, Li_3N și Ca_3N_2 sau din $Ca_3B_2N_4$ și Li_3N.

În sistemul Li - Ca - B - N compusul ternar Li_3BN_2 la temperaturi mai mari de 900°C se descompune, BN rezultat e posibil să prezinte structură cubică, deși condițiile termodinamice sunt diferite față de cele cunoscute.

Bibliografie

1. LAUNAY,D. și THEVENOT,F., Science of Ceramics, **11**, 1981, p.251
2. FANTIN,J.P., Cetim Informations, **91**, 1985, p.72
3. De VRIES,R.C. și FLEISCHER,J.F., J.Cryst.Growth, **88**, nr 13/14, 1972
4. KURATOMI TATSUO, Brevet Japonia,**1**, 1100113, aug. 1981
5. KOBAYASHI TOSCHIO, Mat.Res.Bull., **14**, 1979, p.1541
6. BUNDY,E.P. și WENTORF,R.H., J.Chem.Phys., **38**, 1963, p.1144
7. TADASHI ENDO, OSAMU FUKUNAGA, și MINORU IWATA, J.of Mat. Science, **14**, 1979, p. 1375
8. TADASHI ENDO, OSAMU FUKUNAGA, și MINORU IWATA, J.of Mat. Science, **16**, 1981, p. 2227
9. MASHIMA,O., YAMAOKA, și FUKUNAGA,O., J.Appl.Phys., **61**, 1987, p.8
10. BEZHENAR,N.P. și ANDREEV,O., Sverkhtverd. Mater., Kiev, 1990, p.35

Intrat în redacție : 14 I 1994

ALEXANDRU
DOBROVICESCU

Comportarea instalaţiei criogenice de refrigerare de tip Claude în condiţiile funcţionării optime a treptei de laminare

C.Z.: 621. 592

The throttling stage of the Claude refrigeration system has a decisive influence over the performance of the whole equipment.
However, some of the optimum running conditions of the throttling stage, lead to the technical incompatible situations of annulating the heat transfer in the recuperative heat exchagers.
This detailed analysis, based on the exergetic balance equation, accounts for the constructive and functional characteristics of the component apparatus succeeding in rendering evident the optimum conditions of the whole cryogenic system.

Datorită complexităţii sale ridicate, realizarea optimizării globale a instalaţiei de refrigerare de tip Claude este dificilă.

Observând că treapta de laminare are un rol hotărâtor în economicitatea funcţionării sistemului, au fost optimizaţi parametrii funcţionali ai acesteia prin minimizarea pierderilor datorate ireversibilităţii interne [1].

Analiza de faţă îşi propune studiul comportării întregului sistem în condiţiile funcţionării optimizate a treptei de laminare. Analiza este realizată pe baza bilanţului pierderilor cauzate de ireversibilitatea proceselor termodinamice de lucru.

Sistemul criogenic este echipat cu schimbătoare de căldură recuperatoare de tip serpentină cu înfăşurare distanţată longitudinal [1,2].

Agentul de lucru este azotul.

Analiza exergetică

În figura 1 sunt prezentate schema de principiu şi procesele de lucru în diagrama T-s ale instalaţiei criogenice de refrigerare de tip Claude pentru care funcţionarea treptei de laminare a fost optimizată prin minimizarea pierderilor datorate ireversibilităţii interne [1].

Pentru stabilirea ecuaţiei de bilanţ al pierderilor cauzate de ireversibilitatea proceselor de lucru ale instalaţiei de refrigerare, se corelează pe baza teoremei Gouy - Stodola ecuaţiile de bilanţ energetic şi entropic; pentru 1kg/s de gaz comprimat se obţine [3]:

$$\sum \hat{E}_Q = \sum \hat{L} + \sum \hat{\Pi}_i \qquad (1)$$

în care:

$$\sum \hat{E}_Q = \hat{E}_{Q_0} + e_{q_{iz1}} + e_{q_{iz2}} + \hat{E}_{Q_{iz3}} + e_{q_{a1}} + e_{qk} \qquad (2)$$

Prof.dr.ing. ALEXANDRU DOBROVICESCU, Universitatea Politehnica Bucureşti. Facultatea de Mecanică

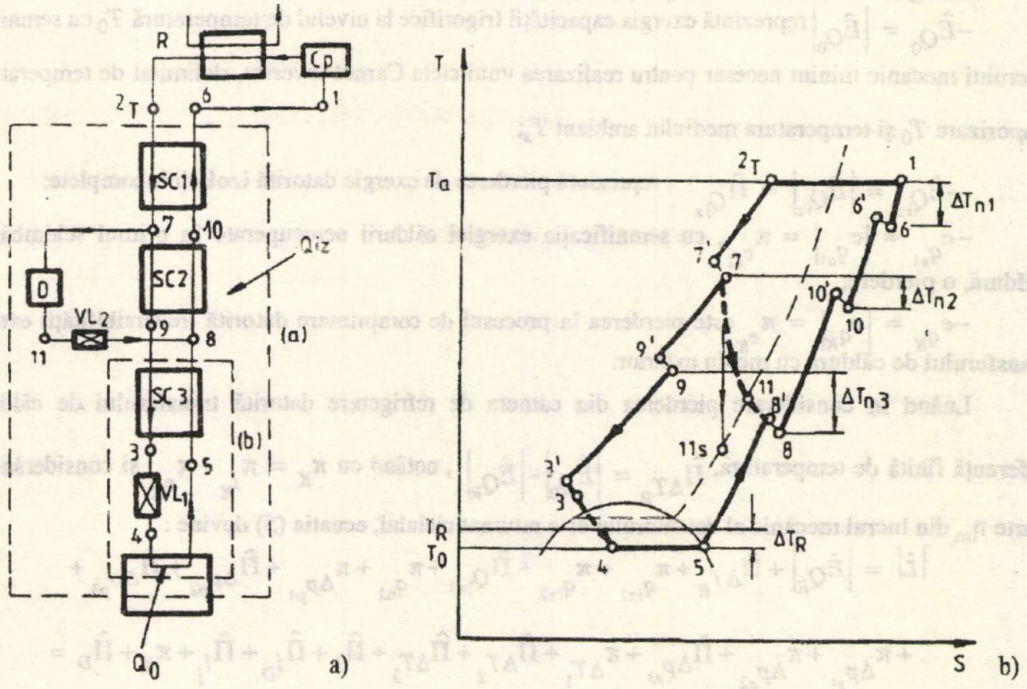


Fig.1.

reprezintă suma exergiilor căldurilor schimbate cu mediul exterior de 1kg/s de gaz comprimat, care parcurge ciclul instalației de refrigerare (în cazul exergiei căldurii pătrunse din mediul exterior prin izolație, se consideră că pentru schimbătoarele de tip serpentină, cu care este echipată instalația, aceasta este preluată de curentul secundar, iar indicii 1,2,3 se referă la treapta de destindere adiabată (1,2)(treapta de regenerare) și respectiv laminare (3);

$$\sum \hat{L} = I_K + \hat{L}_D = -|I_K| + \hat{L}_D \tag{3}$$

este lucrul mecanic (tehnic) total compus din lucrul mecanic consumat în treapta de comprimare I_K și lucrul mecanic produs de gazul destins în detentor (L_D);

$$\sum \hat{\Pi}_i = \pi_{\Delta p_{p1}} + \hat{\Pi}_{\Delta p_{p2}} + \hat{\Pi}_{\Delta p_{p3}} + \pi_{\Delta p_{s1}} + \pi_{\Delta p_{s2}} + \hat{\Pi}_{\Delta p_{s3}} + \pi_{\Delta T_1} + \\ + \hat{\Pi}_{\Delta T_2} + \hat{\Pi}_{\Delta T_3} + \hat{\Pi}_1 + \hat{\Pi}_{i_D} + \hat{\Pi}_{l_i} + \pi_{i_K} \tag{4}$$

unde termenii din membrul drept reprezintă în ordine: pierderile datorate procesului de laminare corespunzătoare pierderilor de presiune din curentul primar ($\hat{\Pi}_{\Delta p_p}$) și secundar ($\hat{\Pi}_{\Delta p_s}$) al schimbătoarelor de căldură recuperatoare, pierderile datorate transferului de căldură la diferență finită variabilă de temperatura dintre cei doi curenți de gaz ($\hat{\Pi}_{\Delta T}$), pierderea datorată ireversibilității procesului de laminare în ventilul de reglaj $\hat{V}_{L_1}$ ($\hat{\Pi}_1$), pierderea de exergie datorată ireversibilității proceselor de lucru ale detentorului ($\hat{\Pi}_{i_D}$), piederea datorată ireversibiltății laminării în ventilul VL_2($\hat{\Pi}_{l_i}$) și pierderea datorată ireversibilității interne în procesul de comprimare în compresor (π_{i_K}).

Ținând cont de relațiile (2-4), ecuația de bilanț (1) devine:

$$|I_K| = -\hat{E}_{Q_0} - e_{q_{iz1}} - e_{q_{iz2}} - \hat{E}_{Q_{iz3}} - e_{q_{n1}} - e_{q_K} + \hat{L}_D + \pi_{\Delta p_{p1}} + \hat{\Pi}_{\Delta p_{p2}} + \hat{\Pi}_{\Delta p_{p3}} + \\ + \pi_{\Delta p_{s1}} + \pi_{\Delta p_{s2}} + \hat{\Pi}_{\Delta p_{s3}} + \pi_{\Delta T_1} + \hat{\Pi}_{\Delta T_2} + \hat{\Pi}_{\Delta T_3} + \hat{\Pi}_1 + \hat{\Pi}_{i_D} + \hat{\Pi}_{l_i} + \pi_{i_K} \tag{5}$$

Exergiile căldurilor din ecuația (5) au următoarea semnificație fizică :

$-\hat{E}_{Q_0} = \left|\hat{E}_{Q_0}\right|$ reprezintă exergia capacității frigorifice la nivelul de temperatură T_0 cu semnificația lucrului mecanic minim necesar pentru realizarea unui ciclu Carnot inversat, delimitat de temperatura de vaporizare T_0 și temperatura mediului ambiant T_a;

$-\hat{E}_{Q_{iz}} = \left|\hat{E}_{Q_{iz}}\right| = \hat{\Pi}_{Q_{iz}}$ reprezintă pierderea de exergie datorită izolării incomplete;

$-e_{q_{n1}} = \left|e_{q_{n1}}\right| = \pi_{e_{n1}}$, cu semnificația exergiei căldurii nerecuperate în primul schimbător de căldură, o pierdere;

$-e_{q_K} = \left|e_{q_K}\right| = \pi_{e_K}$ este pierderea în procesul de comprimare datorită ireversibilității externe a transferului de căldură cu mediu exterior.

Luând în considerare pierderea din camera de refrigerare datorită transferului de căldură la diferență finită de temperatură, $\hat{\Pi}_{\Delta T_R} = \left|\hat{E}_{Q_0}\right| - \left|\hat{E}_{Q_R}\right|$, notând cu $\pi_K = \pi_{i_K} + \pi_{e_K}$ și considerând că o parte η_m din lucrul mecanic al detentorului este returnat ciclului, ecuația (5) devine :

$$\left|\hat{L}\right| = \left|\hat{E}_{Q_R}\right| + \hat{\Pi}_{\Delta T_R} + \pi_{q_{iz1}} + \pi_{q_{iz2}} + \hat{\Pi}_{Q_{iz3}} + \pi_{q_{n1}} + \pi_{\Delta p_{p1}} + \hat{\Pi}_{\Delta p_{p2}} + \hat{\Pi}_{\Delta p_{p3}} +$$

$$+ \pi_{\Delta p_{s1}} + \pi_{\Delta p_{s2}} + \hat{\Pi}_{\Delta p_{s3}} + \pi_{\Delta T_1} + \hat{\Pi}_{\Delta T_2} + \hat{\Pi}_{\Delta T_3} + \hat{\Pi}_1 + \hat{\Pi}_{i_D} + \hat{\Pi}_{l_i} + \pi_K + \hat{\Pi}_D =$$

$$= \left|\hat{E}_{Q_R}\right| + \sum_{j=1}^{19} \hat{\Pi}_j = \left|L_{\min}\right| + \sum \hat{\Pi}_j \qquad (6)$$

în care $|\hat{L}| = |l_K| - \eta_m \cdot \hat{L}_D$ reprezintă lucrul mecanic consumat în ciclul de refrigerare, iar $\hat{\Pi}_D = (1 - \eta_m)\, L_D$ partea din lucrul mecanic produs de detentor care se pierde.

Coeficienții de performanță ai ciclului de refrigerare Claude

Performanțele instalației de refrigerare cu detentor și ventil de laminare pot fi descrise prin :

- eficiența frigorifică:

$$\varepsilon = \frac{\left|\hat{Q}_0\right|}{\left|\hat{L}\right|} = \frac{(1-F)\, q_0}{\left|l_K\right| - \eta_m \cdot \hat{L}_D} \qquad (7)$$

- randamentul exergetic ;

$$\eta_E = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_C} = \varepsilon\left(\frac{T_a}{T_R} - 1\right) = \frac{\hat{Q}_0 \left|\hat{L}_{\min}\right|}{\left|\hat{L}\right| Q_0} = \frac{\left|\hat{L}_{\min}\right|}{\left|\hat{L}\right|} = 1 - \sum \hat{\Pi}_j \qquad (8)$$

- consumul specific de energie:

$$K = \frac{\left|\hat{L}\right|}{\hat{Q}_0} = \frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\eta_E \cdot \varepsilon_C} = \frac{T_a/T_R - 1}{1 - \sum \hat{\Pi}_j} \qquad (9)$$

Analiza comportării instalației de refrigerare în condițiile unei funcționări optime a treptei de laminare

Din studiul treptei de laminare, efectuat în condițiile T_R=82K, T_a=300K, p_9=6...18MPa, T_9=135...155K, ΔT_{R3}=3...9K, ΔT_{n3}=6...36K, w_{s3}=10...30kg/(m^{2}s), q_{iz3}=2kJ/kg, η_T=0,6, η_D=0,7, η_m=0,8, a rezultat că, în condițiile minimizării pierderilor datorate ireversibilității proceselor de lucru din schimbătorul recuperator, valoarea maximă a randamentului exergetic η_{E_1} se obține în jurul presiunii curentului primar p_9=12 MPa, în condițiile unor valori minime ale lui w_{s3}, ΔT_{n3}, ΔT_R și T_9 [1].

Plecând de la optimizarea treptei de laminare s-a trecut la calculul întregii instalații.

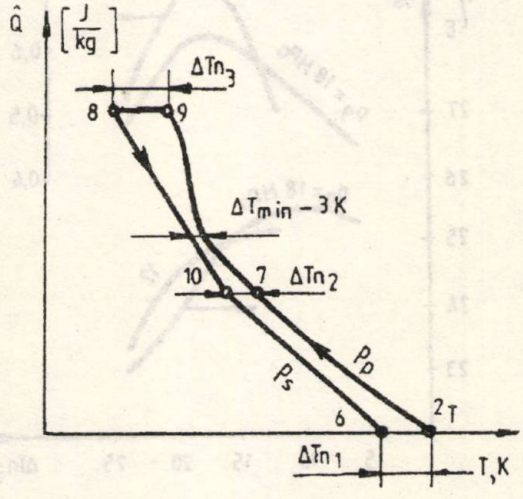


Fig. 2

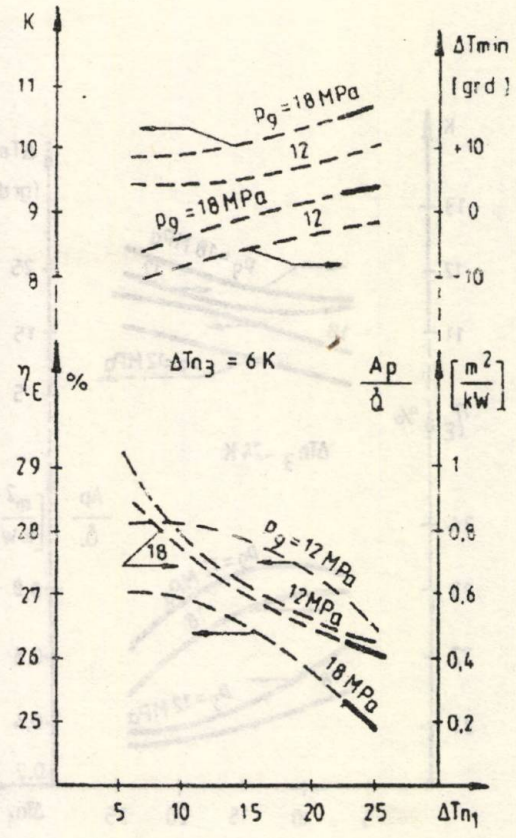


Fig. 3a

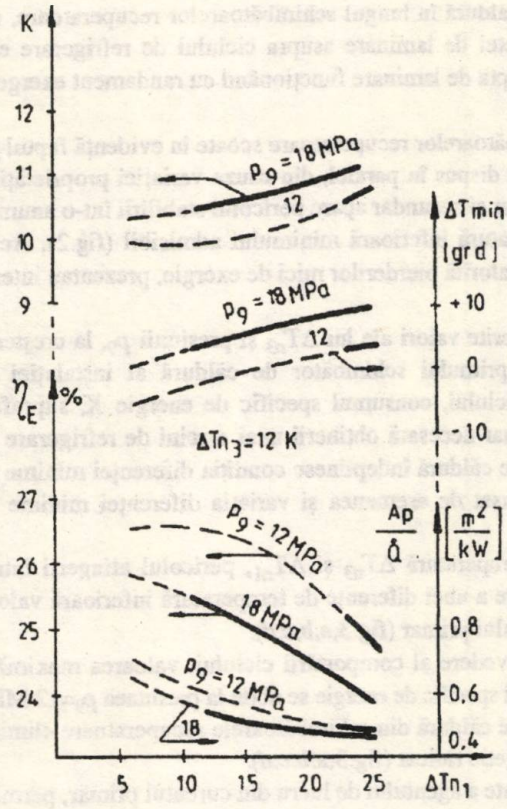


Fig. 3b

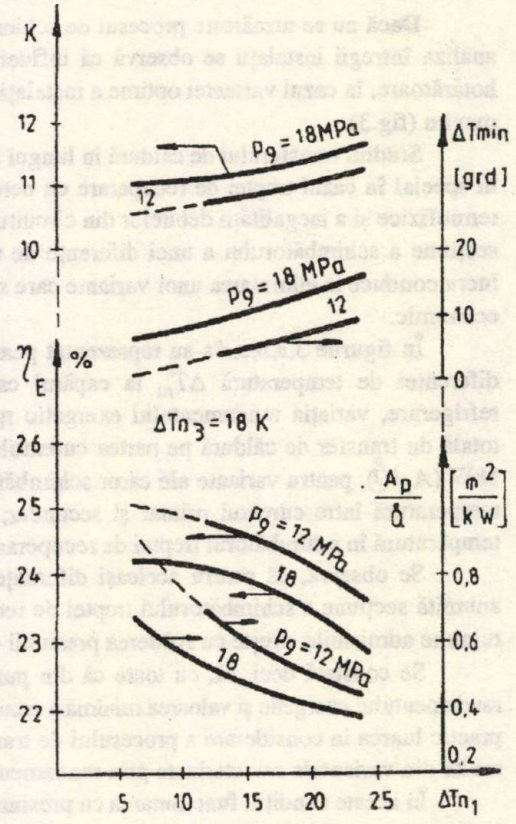


Fig. 3c

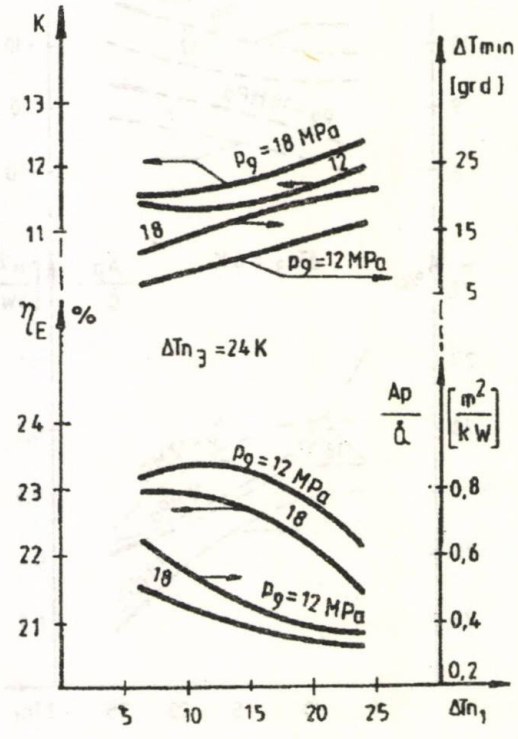


Fig. 3d

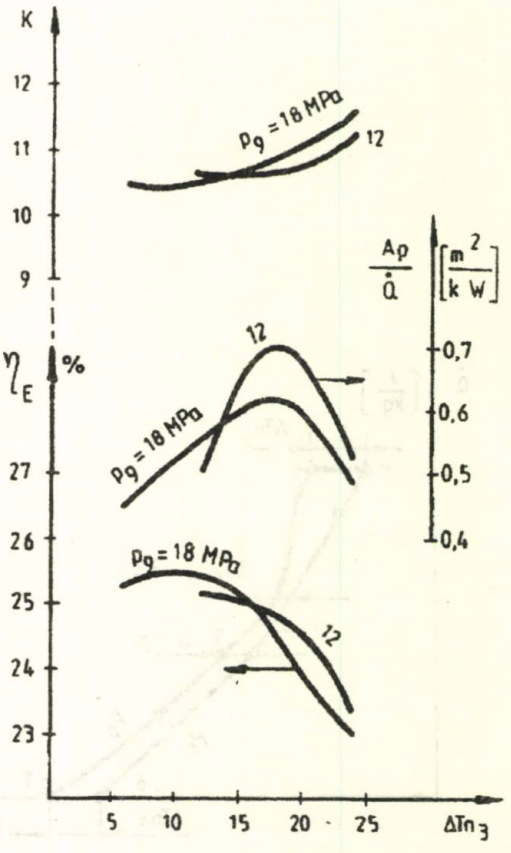


Fig. 4

Dacă nu se urmăreşte procesul de schimb de căldură în lungul schimbătoarelor recuperatoare, din analiza întregii instalaţii se observă că influenţa treptei de laminare asupra ciclului de refrigerare este hotărâtoare, în cazul variantei optime a instalaţiei, treapta de laminare funcţionând cu randament exergetic maxim (fig.3).

Studiul transferului de căldură în lungul schimbătoarelor recuperatoare scoate în evidenţă faptul că, în special în cazul treptei de recuperare cu detentorul dispus în paralel, din cauza variaţiei proprietăţilor termofizice şi a inegalităţii debitelor din circuitul primar şi secundar apare pericolul stabilirii înt-o anumită secţiune a schimbătorului a unei diferenţe de temperatură inferioară minimului admisibil (fig.2). Acest lucru conduce la eliminarea unor variante care altfel, datorită pierderilor mici de exergie, prezentau interes economic.

În figurile 3,*a,b,c,d* s-au reprezentat pentru diferite valori ale lui ΔT_{n3} şi presiunii p_9, la creşterea diferenţei de temperatură ΔT_{n1} la capătul cald al primului schimbător de căldură al instalaţiei de refrigerare, variaţia randamentului exergetic η_E al ciclului, consumul specific de energie K, suprafaţa totală de transfer de căldură pe partea curentului primar necesară obţinerii unei sarcini de refrigerare de 1kW ($A_p/\dot{Q}$), pentru variante ale căror schimbătoare de căldură îndeplinesc condiţia diferenţei minime de temperatură între curentul primar şi secundar; s-a trasat de asemenea şi variaţia diferenţei minime de temperatură în schimbătorul treptei de recuperare.

Se observă, că pentru aceleaşi diferenţe de temperatură ΔT_{n3} şi ΔT_{n1}, pericolul atingerii într-o anumită secţiune a schimbătorului treptei de recuperare a unei diferenţe de temperatură inferioară valorii minime admisibile, creşte cu scăderea presiunii curentului primar (fig.3,*a,b,c,d*).

Se constată deci, că, cu toate că din punct de vedere al comportării ciclului, valoarea maximă a randamentului exergetic şi valoarea minimă a consumului specific de energie se obţin la presiunea p_9=12 MPa, practic luarea în considerare a procesului de transfer de căldură din schimbătoarele recuperatoare elimină multe din variantele caracterizate prin randament exergetic ridicat (fig.3,*a,b,c,d*).

În aceste condiţii, funcţionarea cu presiuni ridicate a agentului de lucru din curentul primar, permite utilizarea unor diferenţe de temperatură mai reduse la capetele schimbătoarelor recuperatoare, micşorând

pierderile de căldură la diferență finită de temperatură și antrenând în acest mod o creștere a randamentul exergetic η_E (fig.3,a,b,c,d).

În figura 4 s-au reprezentat, pentru fiecare caz studiat, variantele optime, practic posibile.

Comparând valorile maxime ale randamentului exergetic η_E la diferite presiuni p_9 și diferi diferențe de temperatură ΔT_{n3} și ΔT_{n1}, se constată că maximul maximorum se obține pentru p_9=18 MP ΔT_{n3}≈12K și Δ_{Tn1} ≈12K. Pentru diferențe mai mari de temperatură ΔT_{n3}, devine mai economică folosir unei presiuni p_9=12 MPa (fig.4).

De remarcat faptul că diagrama 4 a fost realizată pentru o diferență minimă de temperatu ΔT_{min}=3K, în cazul când se impune o valoare superioară diferenței ΔT_{min}, multe din variantele funcționa cu p_9=12 MPa se elimină neîndeplinind această condiție, singura posibilitate rămânând p_9=18 MPa cu toa scăderea lui η_E.

Din figura 4 se observă că maximului energetic îi corespunde și minimul consumului specific o energie.

Din punct de vedere al suprafeței totale de schimb de căldură ($A_p/\dot{Q}$) necesară obținerii unei sarcii de refrigerare de 1kW se constată că, indiferent de presiunea din curentul primar, aceasta scade l majorarea lui ΔT_{n1}, fapt explicat prin creșterea rapidă a diferențelor de temperatură ΔT_{n1} și ΔT_{n2} dintre ce doi curenți de gaz în condițiile reducerii sarcinii termice.

În toate cazurile $A_p/\dot{Q}$ prezintă valori mai mari la p_9=12 MPa decât la p_9=18 MPa (fig.3,*a,b,c,d*).

Din figura 4 se remarcă că maximului total exergetic îi corespunde și minimul suprafeței de schim de căldură.

Concluzii

Treapta de laminare a sistemului criogenic de refrigerare de tip Claude are o influență hotărâtoar asupra performanțelor întregii instalații.

În scopul optimizării întregului sistem de refrigerare, au fost determinați parametrii de funcționare : treptei de laminare pe baza maximizării randamentului exergetic al acesteia.

Condițiile de funcționare optime ale treptei de laminare pot duce însă, în treptele superioare al instalației, la situații tehnice incompatibile cum ar fi anularea transferului de căldură în schimbătoru treptei de regenerare.

Această analiză de detaliu, bazată pe cel de al doilea principiu al termodinamicii, ține cont d caracteristicile constructive și funcționale ale aparatelor componente, reușind să evidențieze regimurile optime reale de funcționare a sistemului criogenic în ansamblul său.

Nomenclator

A = suprafața de schimb de căldură, m^2 ;
CR = camera de refrigerare;
D-detentor
$\hat{E}$ = exergie raportată la 1 kg de gaz comprimat, J/(kg de gaz comprimat);
F = fracțiunea de gaz comprimat destinsă în detentor, kg ;
K = compresor, consum specific de energie ;
$\hat{L}$ = lucru mecanic tehnic raportat la 1kg de gaz comprimat,J /(kg de gaz comprimat);
p = presiune,N/m^2 ;
R = răcitor de gaz ;
$\dot{Q}$ = flux de căldură, W ;
$\hat{Q}_0$ = sarcina de refrigerare raportată la 1kg de gaz comprimat,J/(kg de gaz comprimat) ;
SC = schimbător de căldură ;
T = temperatură absolută, K ;
Δp = pierdere de presiune, N/m^2 ;
ΔT_{min} = diferența minimă de temperatură în schimbătorul recuperator,K ;
ΔT_n = diferența de temperatură la capătul cald al schimbătorului de căldură,K ;
η_E = randamentul exergetic al instalației ;
η_{E1} = randamentul exergetic al treptei de laminare ;
$\hat{\Pi}$ = pierdere datorată ireversibilității raportată la 1kg de gaz comprimat,J/(kg de gaz comprimat) ;
Π = ponderea unei pierderi în consumul de lucru mecanic al instalației ;
π = pierderea specifică datorată ireversibilității, J/kg ;

ε = eficiență frigorifică ;

Indici

a = mediul ambiant ;
C = Carnot ;
D = detentor ;
e = extern ;
i = intern, intermediar;
K = compresor ;
l = laminare ;
m = mediu ;
o = vaporizare ;
p = curent de gaz primar ;
R = refrigerare ;
Q_{iz} = căldura pătrunsă din exterior datorită izolării incomplete;
Q_o = sarcina de refrigerare ;
q_n = căldura nerecuperată ;
q_K = căldura evacuată în procesul de comprimare ;
s = curent de gaz secundar ;
Δp = pierdere de presiune ;
ΔT = pierdere de temperatură.

Bibliografie

1. DOBROVICESCU,A.,"Instalație criogenică de refrigerare de tip Claude. Optimizarea treptei de laminare." Rev.Chim.(București), **45**, nr.12, 1994, p.1081
2. USIUKIN,I.P., "Ustanovski, masini i apparati criogennoi tehniki". Moscova, Piscevaia promislennosti, 1976
3. RADCENCO,V., "Criterii de optimizare a proceselor termice", Ed.Tehnică, București, 1977
4. DOBROVICESCU,A.,"Contribuții la studiul proceselor termogazodinamice în sistemele criogenice", Teză de doctorat, Institutul Politehnic București, 1987
5. RADCENCO,V., și DOBROVICESCU,A., Rev.Chim.(București),**41**, nr.5-6, 1990, p.448
6. HANDS,B.A.,"NIPROP - a computer package for the thermodynamic and thermophysical properties of nitrogen", Department Report Number 1485/83, Cryogenic Laboratory, Oxford University, 1983
7. JACOBSEN,R.T. și STEWART,R.B., J.Phys.Chem.Ref.Data, **2**, nr.4., 1973

Intrat în redacție : 10 III 1994

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ

S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.
Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

S.C. HOFIGAL S.A București, Intr. Serelor 2A, sect. 3, tel. 636 59 04
Întreprindere specializată în cultivarea și prelucrarea plantelor în vederea utilizării lor în industriile alimentară, textilă, farmaceutică și cosmetică, vă recomandă produse din "Farmacia Domnului" și din realizările sale:
- CHELSTOP- loțiune hidroalcoolică pentru oprirea căderii și regenerarea părului.
- NEUROMION - comprimate destinate tratamentului polinevritelor, mai ales ale celor diabetice.
- FITODIAB - comprimate de "insulină vegetală cu administrare orală" pentru bolnavii de diabet.
- ANGHIROL - comprimate sau extract fluid, coleretic, colagog, antispastic, antialergic pentru bolnavii cu suferințe hepatobiliare.

Rubrica destinată preocupărilor întreprinderii HOFIGAL continuă în acest număr cu informații referitoare la activitatea farmacologică a preparatelor obținute din păducel.

Plante, principii active și medicamente naturale noi

Păducelul (Crataegus)

I. Principii active

Utilizate ca medicamente sedative, antispastice vasodilatatoare coronariene, hipotensive, β-blocante, extractele din frunzele, florile și fructele de păducel (Crataegi folium, flos și fructus), sunt recomandate în multiple maladii printre care se menționează, de obicei: anghina pectorală, miocardita, hipertensiunea arterială, arterioscleroza, tulburările neurovegetative, nevroza cardiacă, obezitatea, litiaza renală, guta și altele [1,2].

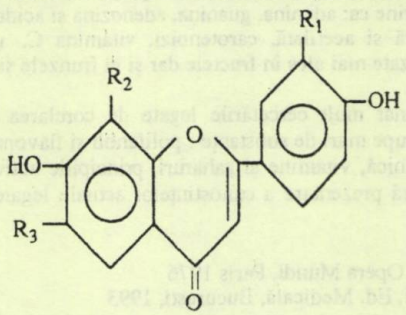
Arbust sau arbore de mică talie, păducelul face parte din familia Rósaceae și este prezent în pădurile de munte și șes, la marginea poenilor și culturilor, în două varietăți Crataegus Monogyna și Crataegus oxyachanta.

Deși cunoscut și utilizat încă din evul mediu ca remediu în diferite afecțiuni, virtuțile terapeutice ale păducelului, ca și studiul compoziției frunzelor, florilor și fructelor de păducel este încă în acualitate.

Tehnicile moderne de analiză au stabilit pentru extractele de păducel o compoziție extrem de complexă, multiple clase de compuși fiind identificate și numeroși compuși determinați cantitativ mai ales prin cromatografie pe strat subțire cu densitometrie [3,4], cromatografie pe hârtie [5-7] și cromatografie de lichide de înaltă performanță [8-10].

Din uriașul complex de substanțe existent în frunzele, florile și fructele de păducel, de o atenție deosebită s-au bucurat, ca purtători ai activității terapeutice, derivații flavonici.

Numeroase flavonozide au fost identificate, printre care se menționează: hiperozida, cratezida, luteolin-glicozida, și mai ales vitexina liberă sau acetilată, cu derivații săi, având următoarea formulă (I):



R_1 = H, OH
R_2 = H, glucozil, ramnozil, galactozil
R_3 = H, glucozil

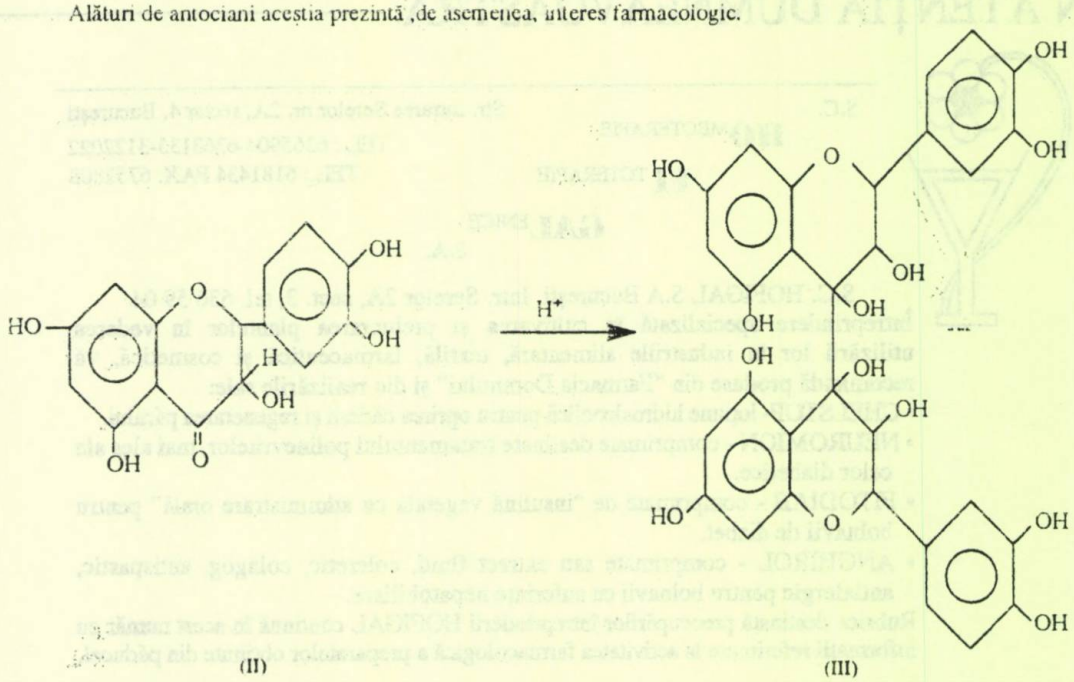
(I)

Datorită importanței flavonozidelor în fitocomplexul din frunzele, florile și fructele de păducel preparatele farmaceutice se standardizează de obicei în conținut total de flavone, exprimat în rutozid [2].

Alături de flavone, numeroși polifenoli, acizi polifenolici, acid clorogenic și cafeic au fost identificați în extractele de păducel.

Înrudiți cu flavonele prin structura lor piranică, antocianii și leucoantocianii sunt, de asemenea, prezenți în păducel. Dintre aceștia catehina (II) și epicatehina formează în mediu acid, flobafeni (III) compuși în care moleculele de catehină sunt unite între ele prin legături carbon-carbon.

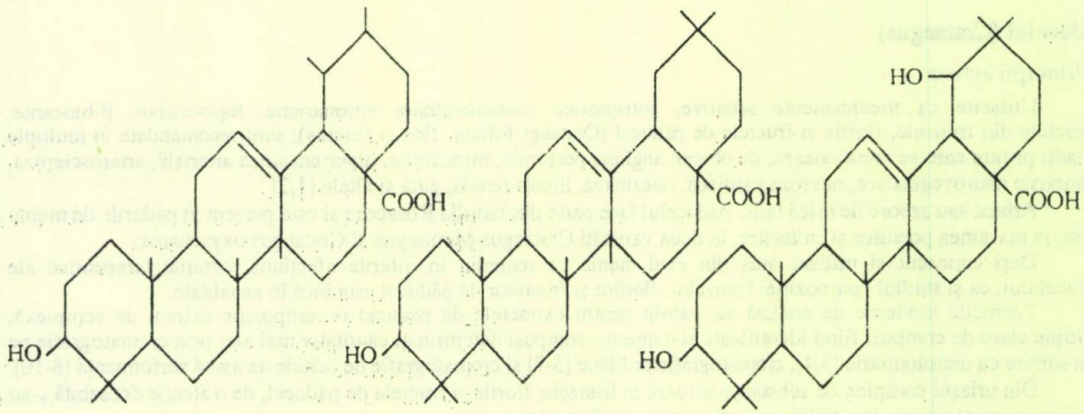
Alături de antociani aceștia prezintă ,de asemenea, interes farmacologic.



(II) (III)

O altă clasă de compuși acizii triterpenici par de mare importanță în acțiunea terapeutică.

Principalii acizi identificați în păducel sunt acidul crategolic (IV), ursolic(V) și oleanolic (VI), alături de β-sito-sterine.



(IV) (V) (VI)

Din complexa compoziție chimică a preparatelor nu lipsesc nici compușii conținând grupări aminice cum sunt: dimetil și trimetilamina, etilamina, izobutilamina, ca și aminopurine ca: adenina, guanina, adenozina și acidul uric.

Vitamine din complexul B, vitamina B_1, colina liberă si acetilată, carotenoizi, vitamina C, acizi grasi nesaturați, sorbitol, glucoza și zaharoză au fost identificate și dozate mai ales în fructele dar și în frunzele și florile de păducel.

Compoziția extrem de complexă a acestora a îngreunat mult cercetările legate de corelarea activității farmacologice cu principiile active existente. Sistematizate pe grupe mari de substanțe : polifenoli și flavone, taninuri și antociani, acizi triterpenici și steroli, derivați cu funcție aminică, vitamine și zaharuri, principiile active au fost studiate pe grupe din punct de vedere farmacologic și o sumară prezentare a cunoștințelor actuale legate de toate acestea se va putea citi în numărul următor al revistei.

Bibliografie

1. MESSEGUE,M., "Mon herbier de santé", Laffoont/TCHOU - Opera Mundi, Paris 1976
2. CIULEI, I., "Plante medicinale, fitochimie și fitoterapie", vol I, Ed. Medicală, București, 1993
3. EVDOCHIMOVA,O.V., Farmatsiya, Moscova, **41**, nr.3, 1993, p.60
4. CIULEI,I., ISTUDOR,V., Farmacia, București, **56**, nr.4, 1990, p.531
5. OSWIECIMSKA,M., Farm.Pol.,**42**, nr.3, 1986, p.116
6. OSWIECIMSKA,M. Pol.Tyg. Lec, **37**, nr.28, 1982, p.833
7. ROSSISKAIA,G.I., Khim.Prirod.Soedin, nr.2, 1989, p.230
8. LAMAIAN,J.L., Plant.Med. Phytoter, **25**, nr.1, 1991, p.12
9. REHWALD,A., J.Chromatogr. **677**, nr.1, 1994, p.25
10. BUDJIANOVSKI,J., Pol.J.Pharmacolog. Pharm., **43**, nr.5, 1991, p.395

LILIANA MANEA

RODICA-VIORICA ROMAN
RADU Z. TUDOSE

Fenomene de transfer în vase cu amestecare

1. Aspecte hidrodinamice în sisteme eterogene

C.Z.: 66. 063. 8

The paper presents a synthesis regarding the polyphasic systems mixing, in controlled circulation reactors, based upon the direct mechanic force.
Some aspects concerning the liquids mixing mechanisms, liquid-gas systems flowing models both in the mixing device area and all over the reactor, power consumption under aeration conditions, solid particles suspension conditions and their spacial distribution in the stirred liquid, the hydrodynamic behavior of the gas-liquid-solid 3-phase systems and the local mixing characteristics in the multiphase biological medium are described.

Procesele tehnologice din industria chimică şi biochimică implică amestecarea sistemelor polifazice.

Amestecarea reprezintă fie o operaţie independentă, aplicată în scopul obţinerii unei omogenităţi dorite a unui amestec, fie un proces de intensificare a operaţiilor fizice şi chimice, prin mărirea suprafeţei interfazice şi/sau prin crearea condiţiilor hidrodinamice favorabile [1,2].

Amestecarea se realizează în reactoare cu circulaţie direcţionată în care fluidul este forţat să urmeze o cale bine definită. Aceste reactoare se deosebesc uşor pe baza forţei motrice aplicate [3]:

- forţa generată de faza gazoasă: reactoarele cu recircularea pneumatică a fazei lichide [4];
- forţa mecanică directă: reactorul tip vas cu amestecarea masei în profunzime, numit "standard"[3,5], reactorul Waldhof şi cel cu încărcare completă [3], reactorul Le Grys - Solomons [6] şi reactorul cu contrafluxuri [7].

Noile tehnici şi cerinţe în domeniul cultivării microorganismelor (mediile de biosinteză fiind sisteme multifazice, disperse [7]) pun următoarele probleme proceselor biotehnologice şi în primul rând bioreactoarelor [5,8] :

- flexibilitatea funcţională şi parametrică;
- controlul cu acurateţe al parametrilor: presiune, temperatură, *p*H, concentraţia oxigenului dizolvat, viteza de curgere a gazului şi compoziţia lui, formarea spumei :
- asigurarea unei viteze adecvate a transferului de oxigen în lichid, o atenţie deosebită acordându-se diminuării forfecării în timpul interacţiunii dintre agentul biologic şi microturbioanele determinate de construcţia interioară a aparatului şi în particular de tipul agitatorului.

Amestecătoarele rotative antrenează fluidul în mişcare de rotaţie pe baza [9]:

- tensiunii tangenţiale de la interfaţa dintre amestecător şi fluid;
- presiunii exercitate de amestecător asupra fluidului în direcţia curgerii.

Agitatoarele pot produce, după forma constructivă, un spectru de curgere predominant, tangenţial, radial sau axial [1,2,9].

La amestecarea lichidelor de viscozitate redusă, în prezenţa gazului, se utilizează, în general, agitatoatrele cu turaţie mare ce produc fie curgere radială, fie axială.

Ing. RODICA-VIORICA ROMAN, Centrul de Cercetări pentru Antibiotice, Iaşi; prof.dr.doc.ing.RADU Z.TUDOSE, Institutul Politehnic Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială

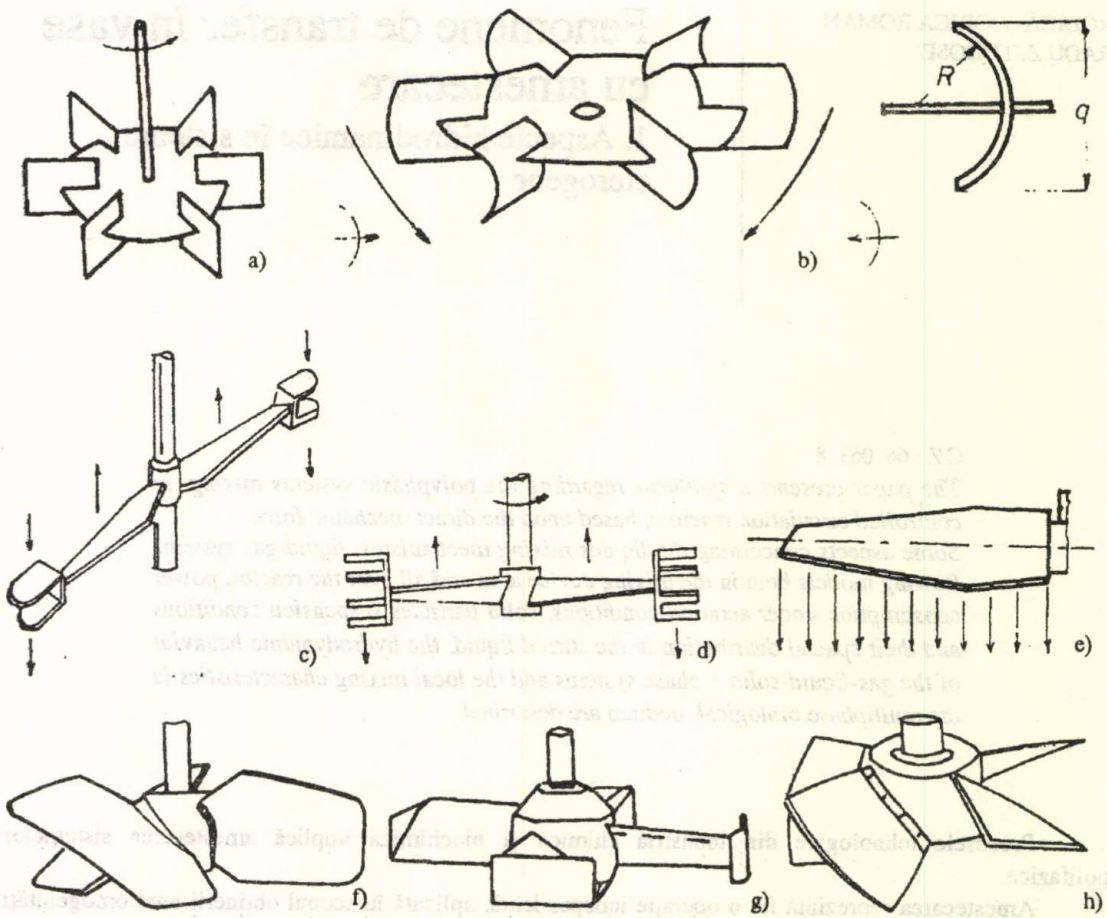


Fig.1. Tipuri de agitatoare: *a* - turbina cu palete drepte (Rushton); *b*- turbina cu palete curbe; *c* - Supermig; *d* - Intermig; *e* - A 310; *f* - A 320; *g* - C104; *h* - Prochem

Cel mai mult utilizat este agitatorul tip turbină, cu curgere radială, cu 4 sau 6 palete drepte fixate pe disc (fig.1 a).

Acest model este regăsit în literatură ca turbina Rushton, iar următoarea configurație geometrică a devenit standard [10,11] :

- înălțimea coloanei de lichid egală cu diametrul reactorului ($H_L = T$);
- diametrul agitatorului egal cu o treime din diametrul reactorului ($d = T/3$);
- agitatorul fixat central la o treime din înălțimea coloanei de lichid ($h = T/3$);
- patru șicane echidistante, cu lățimea $w = T/10$;
- barbotor de gaz, circular, cu diametrul $d_b = 3d/4$

Acest agitator asigură atât forfecarea fluidului necesară reducerii dimensiunii bulelor de gaz, cât și circulația necesară pentru amestecarea lichidelor, suspendarea solidelor, distribuția gazului și transferul de căldură [11,12].

Turbina cu palete curbe [13] (fig.1*b*) și turbina cu suprafață fracționată [14] sunt prezentate ca alternative atractive ale turbinei Rushton, care nu necesită modificări ale ansamblului de acționare, dar care au o mare capacitate de dispersare a gazului înaintea inundării și realizează o mai mare viteză a transferului de masă gaz-lichid la un consum de putere dat.

Ținând seama de tendința turbinei Rushton de a forma miezul de rotație, care localizează mișcarea fluidului la regiunea agitatorului, în cazul fluidelor viscoelastice [6], combinarea acestei turbine, cu un agitator de forfecare redusă și circulație intensă (de exemplu un agitator cu palete înclinate), oferă multiple avantaje [6,12].

Din această categorie fac parte agitatoarele firmei Ekato, Supermig și Intermig (fig.1*c* și 1*d*).

Fiecare agitator are numai 2 palete, îngustate în secțiunea transversală, iar porțiunile de capăt ale minipaletelor înclinate sunt proiectate special din punct de vedere hidrodinamic, pentru a minimiza pierderile locale.

În ultimii ani, o atenție deosebită s-a acordat proiectării agitatoarelor de mare eficiență, cu curgere axială, ce operează în regim turbulent sau tranzitoriu, în fluide de mare viscozitate. Din această categorie fac parte agitatoarele cu pale răsucite sau plane A 310, A320 și C 104 ale Companiei pentru Echipament de Amestecare Rochester, (notate astfel deoarece nu există încă o terminologie standard pentru identificatrea lor) [12,15] (fig.1 *e,f* și *g*) și agitatorul Prochem [16] (fig.1 *h*).

Numărul mare de agitatoare existente face dificilă alegerea celui optim pentru un caz dat.

Oldshue [12] precizează că la baza alegerii agitatorului stau trei elemente :

- tipul procesului - care este în legătură cu regimul de curgere (turbulent, tranzitoriu sau laminar), hidrodinamica fluidului și transpunerea la scară;
- limitele puterii agitatorului - determinate de efectele combinate ale proprietăților fluidului, geometriei agitatorului, diametrului și turației agitatorului;
- elementele proiectării mecanice - incluzând ansamblul motor, arborele și agitatorul.

Mersmann și alții [17] consideră că alegerea agitatorului necesită cunoașterea domeniului vitezelor medii și fluctuante, știut fiind că unele procese cum ar fi macroamestecarea și suspendarea particulelor solide sunt dependente de viteza medie a fluidului în timp ce altele, ca microamestecarea și dispersarea gazului sunt influențate în principal de vitezele fluctuante.

În scopul îmbunătățirii amestecării, se iau măsuri pentru împiedicarea formării vârtejului central și pentru intensificarea circulației lichidului, prin utilizarea unor mijloace de dirijare a curgerii ca: șicane verticale, amplasarea excentrică sau înclinată a arborelui, tuburi de tiraj [1,2,9,12].

Amestecarea lichidelor

Eficiența amestecării este dată de interacțiunea complexă a trei mecanisme : macroamestecarea, turbulența și microamestecarea [18].

Macroamestecarea este descrisă de mecanismul curgerii masei în reactor, are loc prin difuzie convectivă și poate fi exprimată în diferite moduri: timp de amestecare, timp de circulație (intervalul de timp dintre trecerile succesive printr-o zonă activă sau prin puncte de referință corespondente ale elementelor de fluid) și consum de energie.

Turbulența este descrisă de valorile vitezei medii temporale și fluctuante și de viteza de disipare a energiei.

Microamestecarea în lichide se realizează prin difuzie moleculară și convecție liberă și are originea în turbioanele disipative de energie.

Macroamestecarea

Curgerea în vasul cu amestecare depinde de natura lichidului, de geometria vasului, dar cel mai mult depinde de agitatorul utilizat [19].

Un exemplu al modelului de curgere pentru amestecarea cu o turbină Rushton este prezentat în figura 2.

Forța centrifugă, datorită paletelor ce se rotesc, produce o mare aspirare de deasupra și de sub partea centrală a turbinei (fig. 2 *a*).

La peretele vasului apar două tipuri de curgere:

- Regiunea 1: Curgerea cu impact(fig.2 *b*) - fluxul de lichid, ce părăsește turbina, este similar unui jet imersat, cu formarea unui strat limită foarte subțire;
- Regiunea 3: Curgerea peste o placă dreaptă (fig.2 *c*) - grosimea stratului limită este independentă de distanța de la punctul de desprindere.

În regiunile 2 și 4, curgerea este combinată - lichidul, datorită aspirației și forței centrifuge a agitatorului, nu numai că se lovește de peretele vasului și alunecă peste el, dar este și aspirat de pe perete, similar unei desprinderi a stratului limită (fig.2 *d* și 2 *e*) [19].

Fluidele plastice pot ridica probleme deosebite în timpul amestecării. Fluidul din regiunea cu înalt efort de forfecare din jurul agitatorului este subțiat și foarte mobil, alcătuind miezul de rotație, în timp ce în zonele mai îndepărtate, cu efort de forfecare redus, fluidul poate fi stagnant, dacă efortul lui de curgere nu este suplimentat [20].

Limitele miezului de rotație sunt definite de suprafața unde efortul de forfecare local este egal cu pragul de tensiune al fluidului. Considerând cilindrul perfect circular ca model al miezului de rotație, Nienow și Elson [20] au stabilit următoarea relație pentru calcularea diametrului acestui miez:

$$\left(\frac{d_c}{d}\right)^3 = \frac{1,36}{\pi}\left(\frac{Ne\rho N^2 d^2}{\tau_y}\right) \qquad (1)$$

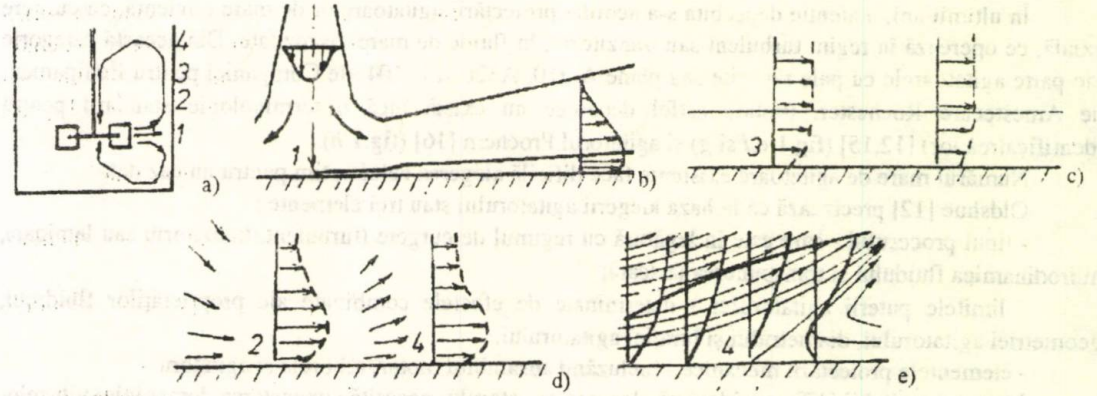


Fig.2. Modelul curgerii la amestecarea cu turbina Rushton :
a - schema modelului de curgere; *b* - curgere cu jet; *c* - curgere peste o placă plană;
d - curgere combinată, *e* - desprinderea fluxului.

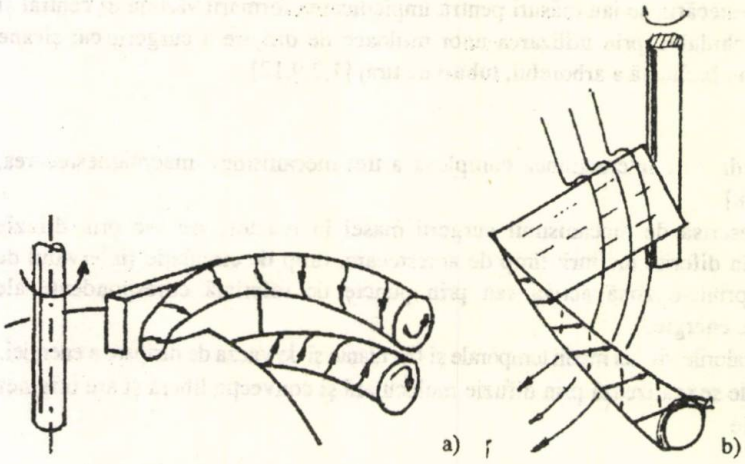


Fig.3. Curgerea lichidului în spatele paletelor;
a - turbina Rushton;
b - turbina cu palete înclinate

Experimental dimensiunile miezului de rotație se pot determina cu ajutorul tehnicii trasorului cu raze X, anemometriei cu fir cald și vizual la peretele vasului.

În curgerea laminară, diametrul miezului de rotație este egal cu diametrul agitatorului.

Forțele elastice dintr-un fluid, caracterizate adesea prin diferența primului efort normal, opuse forțelor centrifuge, inhibă formarea vârtejurilor și produc uscarea fluidului viscoelastic pe axul agitatorului (efectul Weissenberg) [20].

Circulația lichidului în jurul paletei unui agitator a fost studiată de Van't Riet [21] pentru turbina cu palete drepte și de Tatterson [22] pentru turbina cu palete înclinate, fiind utilizate atât înregistrările video, cât și fotografiile într-un singur plan.

Curgerea peste paleta turbinei Rushton este dominată de o pereche de turbioane remorcate, în care lichidul urmează un traseu elicoidal la o rază constantă față de axa turbionului idealizat (fig. 3 *a*), în timp ce în cazul paletei înclinate, se produce un singur turbion de capăt, ce se extinde pe o distanță considerabilă a curentului orientat în jos (fig.3 *b*) [11].

Viteza unghiulară și tangențială, forțele centrifuge și distribuția vitezei de forfecare din turbionul remorcat, ca și distribuția presiunii în spatele paletelor turbinei Rushton, au fost determinate de Van't Riet [21].

Turbulența

Cunoașterea vitezelor medie și fluctuantă este esențială pentru proiectarea intensității amestecării [17,23].

Viteza medie locală $\overline{u}_i$ este proporțională cu viteza periferică a agitatorului:

$$\overline{u}_i = k_i \Pi N d \qquad (2)$$

în care $i = r, z$ și φ (coordonată radială, axială și respectiv unghiulară).

Măsurătorile realizate cu ajutorul tehnicii laser cu efect Doppler, arată că cele mai mari valori k_i se

obţin în fluxul pompat de agitator în direcţie radială pentru turbina Rushton şi în direcţie axială pentru elicea marină.

În regiunea agitatorului, viteza fluctuantă este alcătuită din două componente : $\bar{u}'_{per}$ - datorită trecerii paletelor prin lichid şi $\bar{u}'_{turb}$ - datorată turbulenţei stohastice.

$$\bar{u}' = \bar{u}'_{per} + \bar{u}'_{turb} = k_{per} \Pi N d + k_{turb} \Pi N d (d/T) \quad (3)$$

Pentru regiunea turbulenţei izotrope ($\bar{u}' \cong \bar{u}'_z \cong \bar{u}'_r \cong \bar{u}'_\varphi$), viteza medie fluctuantă poate fi calculată pentru turbine şi elice cu diferite raporturi d/T astfel:

$$\frac{\bar{u}'}{\pi N d} = 0,19 \ \mathrm{Ne}^{1/3} \left(\frac{d}{T}\right) \quad (4)$$

Viteza de disipare a energiei ε depinde de viteza medie fluctuantă, iar în cazul turbulenţei izotrope este:

$$\varepsilon = 6,25 \ \frac{(\bar{u}')^3}{d} \quad (5)$$

Figura 4 prezintă curbele valorilor $\varepsilon/\bar{\varepsilon}$ constante pentru vase cu amestecare, cu două tipuri de agitatoare [23].

Viteza medie de disipare a energiei $\bar{\varepsilon}$ poate fi calculată din consumul de putere al agitatorului:

$$P = \mathrm{Ne} \rho N^3 d^5 = \bar{\varepsilon} \rho V \quad (6)$$

Cele mai mari valori ale raportului $\varepsilon/\bar{\varepsilon}$ se înregistrează pentru fluxul pompat de agitator.

Microamestecarea

Toate proprietăţile turbulenţei la scară micro, cum ar fi viteza Kolmogoroff şi concentraţia la microscară Batchelor, timpul de existenţă a turbioanelor şi viteza deformării laminare, depind de viteza disipării energiei, ε şi de viscozitatea cinematică, υ [24].

Reacţiile chimice reprezintă un mijloc util de a determina mecanismul de transport predominant: curgerea masei sau difuzia moleculară.

Microamestecarea poate influenţa rezultatul şi randamentul unei reacţii chimice consecutive care se desfăşoară potrivit schemei [23]:

$$A + B \underset{}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R \quad \text{şi} \quad R + B \overset{k_2}{\rightleftharpoons} S \quad (7)$$

cu vitezele de reacţie:

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t} = k_1 A - \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}, \qquad \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = k_2 R \quad (8)$$

Selectivitatea $\mathrm{d}R/\mathrm{d}S$ depinde de raportul constantelor de viteză k_1 şi k_2. Dacă timpul de microamestecare θ_{micro} este de acelaşi ordin de mărime cu timpul de reacţie $1/k_2$ se obţine acelaşi randament al produsului R pentru acelaşi număr Fourier, Fo, într-un vas model sau la scară mare [23]:

$$Fo = \frac{\theta_{micro} D_{AB}}{l_k^2} = constant \quad (9)$$

Ştiind că lungimea caracteristică a turbioanelor este:

$$l_k = \sqrt[4]{\upsilon^3/\varepsilon} \quad (10)$$

iar viteza de disipare a energiei ε este dată de ecuaţia (5), se obţine:

$$\theta_{micro} \sim \frac{Fo}{D_{AB}} \sqrt{\frac{\upsilon^3}{\varepsilon}} \sim \frac{F_0}{D_{AB}} \sqrt{\frac{\upsilon^3 d}{(\bar{u}')^3}} \quad (11)$$

Timpul de microamestecare redus corespunde unei viteze fluctuante mari sau unei viteze mari de disipare a energiei.

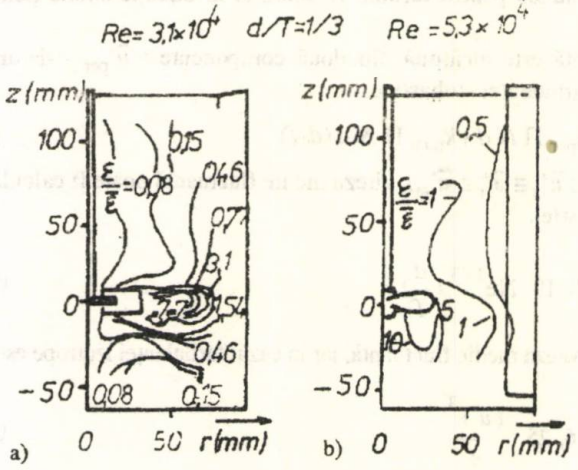


Fig.4. Curbele $\varepsilon/\bar{\varepsilon}$ =constant în vase cu amestecare *a* - turbina cu palete drepte; *b* - agitator tip elice marină

Sistemul reacțiilor competitiv-consecutive de mai sus în care *A*=1-naftol; B=acid sulfanilic diazotat; *R*= 4-(4'-sulfofenilazo)-1-naftol și *S*=2,4-bis-(4'-sulfofenilazo)-1-naftol, a fost utilizat pentru studierea și modelarea microamestecării [24,25].

Bourne și Dell'Ava[24] au arătat că viteza microamestecării și deci distribuția produșilor reacțiilor rapide nu vor fi influențate de procesul transpunerii la scară a reactorului, cu condiția ca viteza de disipare a energiei în zona de reacție să fie constantă.

Acest model a fost extins prin considerarea distribuției spațiale a vitezei lichidului și a disipării energiei, pentru descrierea microamestecării în lichide cu amestecare neuniformă [25].

Amestecarea sistemelor bifazice gaz-lichid

Până acum câțiva ani s-a considerat că dispersarea gazului în reactorul cu agitare constă în forfecarea bulelor de către turbulența lichidului refulat de agitator.

Studii ulterioare au pus în evidență modificări ale culegerii în jurul paletelor agitatorului ca rezultat al prezenței gazului, respectiv apariția structurilor cavitaționale [11, 21, 26].

Dacă unele procese cum ar fi transferul de masă și reținerea gazului sunt determinate, în principal, de condițiile hidrodinamice ale întregului reactor, consumul de putere va fi determinat aproape în întregime de regimul de curgere din regiunea agitatorului, cel mai mult studiate fiind turbina Rushton și turbina cu palete înclinate [11, 26].

Curgerea în regiunea agitatorului

Forțele centrifuge mari din interiorul turbioanelor remorcate, generează o depresiune relativă în lungul axelor, cu rezultatul aspirării gazului.

Van't Riet [21] a distins și definit cavitățile de formă turbionară, aderentă și extinsă, în lichide cu viscozitate redusă, iar Warmoeskerken [26] a definit configurația cavitațională stabilă "3-3".

La viteze reduse ale gazului apar cavitățile turbionare, adică se formează "nori" de bule, ce se rotesc rapid odată cu turbionul.

Terminația turbionului se deplasează radial, departe de paleta turbinei Rushton. Apare un echilibru între alimentarea cu gaz a cavității și piederea continuă a unui volum de gaz din alungirea ei, ultimul proces fiind dependent de turația agitatorului. Acest echilibru determină mărimea cativității.

Mărirea vitezei de curgere a gazului la turație constantă a agitatorului are drept rezultat creșterea cavității atât în lungime, cât și în diametru.

Deoarece amplasarea axelor turbioanelor remorcate nu se modifică semnificativ, lichidul, ce are o mișcare de rotație, are din ce în ce mai puțin loc între cavitate și spatele paletei. Se instalează o cavitate de tranziție, care se alătură paletei drepte, numită cavitate aderentă. Această cavitate este din nou umplută cu dispersie de bule mici și lichidul pompat își păstrează caracterul radial.

Formele cavităților turbionară și aderentă sunt asociate cu viteze ale gazului foarte mici, corespunzătoare unor numere de aerare mai mici ca 0,03.

Cavitățile extinse sunt structuri singulare, transparente, cu frontiere bine definite între bula de gaz și lichid.

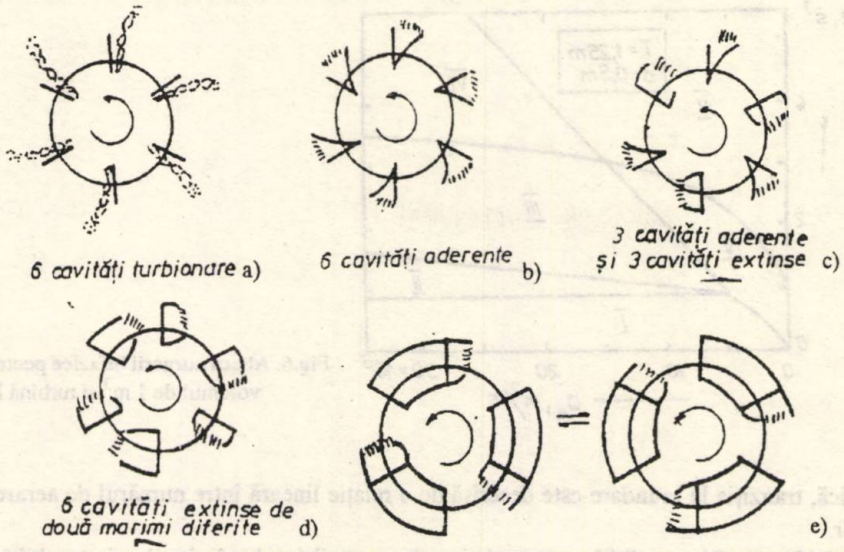


Fig.5. Secvenţa formării cavităţilor la numere de aerare crescătoare (N = const; Turbina Rushton)

Partea frontală a cavităţilor acoperă paleta, în timp ce partea din spate este foarte perturbată de procesul de forfecare continuă ce are loc aici, încât bulele de gaz pătrund într-o regiune de curgere complexă şi foarte turbulentă.

În lichidele de viscozitate mare, viscoelastice, se formează cavităţi extinse numite cavităţi "despicate" (în vederea de jos) sau "nicovală" (în vederea laterală) [6,11,20].

Dacă se întrerupe barbotarea gazului, cavităţile continuă să rămână agăţate de fiecare paletă cu numai o uşoară pierdere de gaz, iar dacă şi agitarea este oprită, gazul se dispersează.

Turbina Rushton, ce funcţionează la turaţia constantă şi la viteză a curgerii gazului crescătoare, dezvoltă următoarele structuri cavitaţionale (fig.5)[11,26]:

- şase cavităţi turbionare;
- şase cavităţi aderente ;
- trei cavităţi extinse, ce alternează cu trei cavităţi aderente: configuraţia "3-3";
- două grupuri de câte trei cavităţi extinse, unele mai mari şi altele mai mici, pe palete succesive;
- trei cavităţi transversale dispuse simetric.

Turbina Rushton dezvoltă configuraţia cavitaţională stabilă "3-3" dacă viteza de curgere a gazului permite acest lucru, ca urmare a două efecte [26]:

- fluxul pompat de la cavitatea extinsă este mai mult tangenţial, aceasta putând influenţa structura curgerii şi deci distribuţia presiunii relative în jurul paletei precedente sau următoare ;
- cavităţile extinse sunt formate numai la viteze mari ale curgerii gazului, aşa încât ele necesită mai mult gaz decât cavităţile aderente pentru a-şi menţine identitatea şi mărimea.

Combinarea acestor două efecte conduce la concluzia că distribuitorul de gaz alimentează cu mai mult gaz cavităţile extinse în dauna dezvoltării viitoare a cavităţilor aderente învecinate.

În cazul unui agitator inundat, apar cavităţile neregulate cu următoarele proprietăţi tipice :

- suprafeţele sunt foarte instabile, cavităţile fiind uneori nedefinite;
- nu sunt mari diferenţe între mărimile cavităţilor din spatele paletelor succesive.

Termenul de "inundare" este adesea utilizat pentru a descrie tranziţia la o operare nesatisfăcătoare a unui agitator în sistemul gaz-lichid, în timp ce termenul de "încărcare" descrie o stare normală de operare [26].

Apariţia inundării poate fi detectată din modificările consumului de putere [11,26,27].

Warmoeskerken[26,28] consideră că la tranziţia de la încărcare la inundare mărimile fluxurilor de lichid pompat radial şi axial în apropierea agitatorului pot fi considerate de acelaşi ordin:

$$Q_G \, H_L^5 \; \alpha \; N^3 \, d^9 \tag{12}$$

Dacă se presupune că înălţimea coloanei de lichid H_L este egală cu diametrul agitatorului, d, atunci:

$$\frac{Q_G}{N \, d^3} \; \alpha \; \frac{N^2 \, d}{g} \tag{13}$$

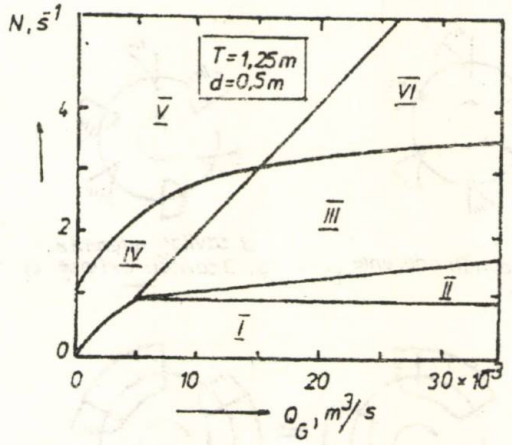


Fig.6. Abaca curgerii bifazice pentru un reactor cu volumul de 1 m^3 și turbină Rushton

adică, tranziția la inundare este descrisă de o relație lineară între numărul de aerare, *Fl* și numărul Froude, *Fr*.

Ținând seama de condițiile caracteristice ale curgerii fazelor în jurul agitatorului în regim normal (de "încărcare") și în regim de inundare, Warmoeskerken [26,28] a alcătuit abaca curgerii bifazice pentru un reactor cu volumul de 1m^3 și turbina Rushton (d/T=0,4) (fig. 6).

Această abacă include :

a) linia formării configurației stabile "3-3":

$$Fl = 0,038\left(\frac{Re^2}{Fr}\right)^{0,067}(T/d)^{0,5}; \quad (14)$$

b) linia recirculării complete a gaxzului:

$$Fl = 13Fr^2(d/T)^5; \quad (15)$$

c) linia tranziției inundare-încărcare:

$$Fl = 30Fr(d/T)^{3,5}; \quad (16)$$

d) linia turației minime pentru formarea cavităților extinse:

$$F_r = 0,045 \quad (17)$$

Intersecțiile acestor linii împart abaca în șase regiuni cărora le corespund următoarele structuri cavitaționale (tabelul 1)

Tabelul 1

REGIUNILE CURGERII BIFAZICE GAZ-LICHID

Regiunea	Structura cavitațională	Inundare/încărcare	Distribuția gazului
I	turbionară/aderentă	inundare	foarte slabă
II	neregulată	inundare	foarte slabă
III	turbionară/aderentă	încărcare	slabă
IV	strctura "3-3"	încărcare	slabă
V	turbionară/aderentă	încărcare	bună
VI	strctura "3-3"	încărcare	bună

Reținerea gazului

Reținerea gazului este o măsură a eficienței dispersării gazului la agitator.

Un model obișnuit pentru evaluarea reținerii gazului conține puterea consumată în condiții de aerare (Pg) raportată la unitatea de volum de lichid(V) și viteza superficială a gazului (V_s):

$$Hu \; \alpha \left(\frac{P_g}{V}\right)^a (V_s)^b \tag{18}$$

Relațiile de acest fel se bazează pe faptul că diametrul mediu al bulei este corelat cu scara celor mai mici turbioane, concretizată în consumul specific de putere [26].

Puterea în condiții de aerare este ea însăși un parametru dependent de viteza superficială a gazului [29].

Oosterhuis [30] obține o ecuație pentru reținerea gazului, presupunând că aceasta poate fi împărțită în :

- reținerea de bază, alcătuită din volumul de gaz din reactorul ce funcționează ca o coloană cu bule;
- reținerea de recirculare, datorată recirculării gazului cu lichidul agitat:

$$Hu = 0,6\, V_s^{0,7} + 0,15\, (V_s N^3 d^2)^{0,43} \tag{19}$$

și utilizează această ecuație în scopul transpunerii la scară

Reținerea gazului este influențată și de viscozitatea lichidului [20], prezența substanțelor tensioactive [31], dar mai ales de condițiile hidrodinamice din regiunea agitatorului [26, 29].

Warmoeskerken [26] a obținut următoarele relații pentru apă și soluții ionice:

- înaintea formării configurației stabile "3-3":

$$Hu = 2,88 \cdot 10^{-3} Fl^{0,35} Fr^{0,5} Re^{0,36} \tag{20}$$

- după formarea configurației "3-3":

$$Hu = 1,24 \cdot 10^{-3} Fl^{0,4} Fr^{0,43} Re^{0,43} \tag{21}$$

Experimentele realizate de Greaves [29] pentru sisteme aer-apă și aer-soluție de electrolit, cu un set de turbine Rushton cu simplexul d/T = 0,25; 0,33 și 0,5, arată că reținerea gazului pentru cavitățile turbionar-aderente este mai mare decât pentru cavitățile extinse.

Modele ale curgerii gaz-lichid

Modelele de curgere a sistemului bifazic gaz-lichid în vasele cu amestecare sunt foarte diferite, depinzând pe de o parte de tipul dispozitivului de agitare, iar pe de altă parte de numărul acestor dispozitive pe axul agitatorului.

Modelele de curgere s-au stabilit utilizând particule trasoare [32], distribuția reținerii gazului[10] și distribuția timpului de staționare a unui trasor [33,34].

Distribuția reținerii gazului într-un reactor cu amestecare nu este uniformă, de aceea cunoașterea acesteia constituie o măsură a mecanismului curgerii gaz-lichid, cu următoarele etape cheie [10]:

- dispersarea bulelor la agitator;
- distribuția și circulația bulelor produse;
- coalescența bulelor în timpul circulației.

Rezultatele experimentale pentru fiecare dintre aceste etape au fost examinate cu ajutorul modelului curgerii în bucle, în zone cu amestecare inversă, prin care pot fi deduse combinațiile posibile ale curgerii gaz-lichid în partea de sus și de jos a vasului, prin echivalarea reținerii dinamice a gazului cu reținerea inițială la stare staționară [10].

Unificarea zonelor de amestecare permite evaluarea amestecării în faza gazoasă și lichidă și modul în care curgerea gazului poate influența viteza de amestecare a fazei lichide.

O reprezentare spațiu-timp a amestecării unui trasor oferă o bază mai bună pentru înțelegerea mecanismelor, ce au loc în lichid (fig. 7) [10].

Amestecarea la baza vasului (punctul A) este mai rapidă la dispersarea gazului . În poziția C răspunsul la injectarea trasorului este aproape același, cu și fără aer.

În pozițiile B și D, prezența gazului reduce amestecarea lichidului.

Nocentini și alții [33] au studiat comportarea dinamică a unei dispersii gaz-lichid într-un reactor cu raportul înălțime/diametru egal cu 4, prevăzut cu patru turbine Rushton identice. Ei au asociat reactorul cu o cascadă de celule ideale cu amestecare inversă, numărul celulelor fiind egal cu numărul agitatoarelor.

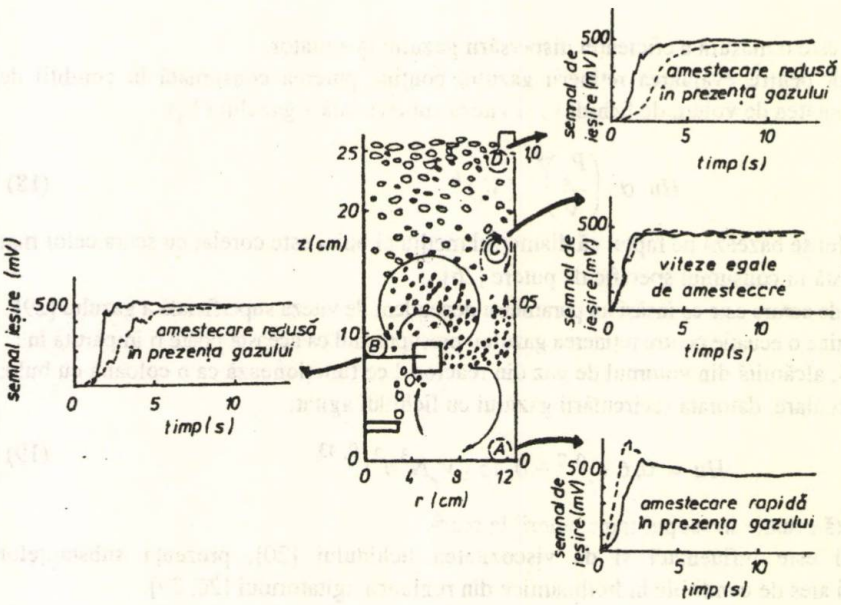


Fig.7. Variația spațială a amestecării fazei lichide — fără gaz; - - - - cu gaz.

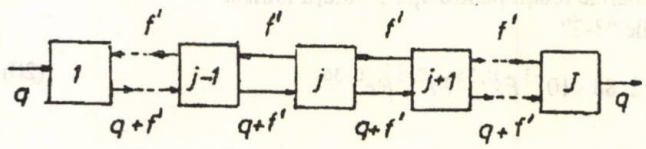


Fig.8. Reprezentarea unei cascade de celule ideale cu amestecare inversă (q - fluxul de lichid; j - numărul de celule, f - viteza fluxului invers)

Modelul îmbină două elemente:

- o cascadă de celule ideale cu amestecare inversă este foarte potrivită pentru modelarea acestui tip de echipament (fig.8);
- viteza volumică a fluxului invers, f, poate fi considerată independentă de prezența fazei disperse.

Modelul se reduce la un singur parametru, acesta fiind viteza volumică a fluxului invers f, care s-a evaluat prin injectarea rapidă a unui trasor la baza reactorului.

Același reactor cu agitator cu 4 turbine Rushton a servit pentru studiul comportării fazei gazoase prin metoda distribuției timpului de staționare [34].

Modelul dispersiei celor două faze propus de Nocentini și alții [34] presupune că reținerea gazului este independentă de timp și de coordonatele axiale.

Pentru trasorul gazos sunt valabile următoarele ecuații:

gaz:
$$\frac{\partial C_G}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe_G} \cdot \frac{\partial^2 C_G}{\partial z^2} - \frac{\partial C_G}{\partial z} - St(C_G - C_L) \tag{22}$$

lichid:
$$\frac{\partial C_L}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe_{GL}} \cdot \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} + St\frac{m \cdot Hu}{1 - Hu}(C_G - C_L) \tag{23}$$

Condițiile inițiale sunt:
$$C_G(0, z) = 0 \quad \text{și} \quad C_L(0, z) = 0 \tag{24}$$

iar condițiile la limită sunt:

gaz:
$$C_G\Big|_{z=0} - \frac{1}{Pe_G} \cdot \frac{\partial C_G}{\partial z}\Big|_{z=0} = \delta(\theta) \quad \text{și} \quad \frac{\partial C_G}{\partial z}\Big|_{z=1} = 0 \tag{25}$$

lichid:
$$\frac{\partial C_L}{\partial z}\Big|_{z=0} = \frac{\partial C_L}{\partial z}\Big|_{z=1} = 0 \tag{26}$$

unde transportul datorat aerării prin suprafața liberă a lichidului este neglijat și este considerată variația pulsului unui trasor ideal în gaz la intrare.

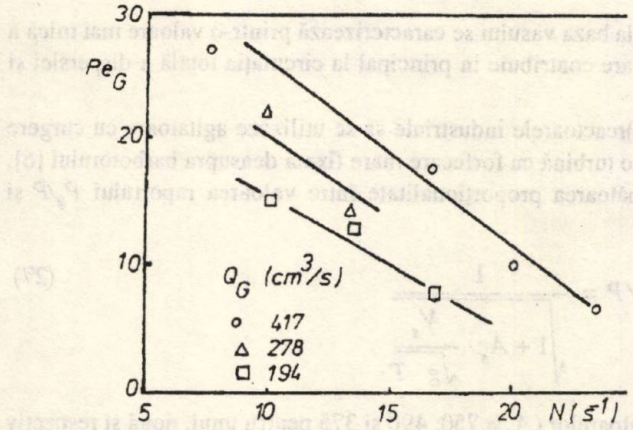


Fig.9. Comportarea curgerii gazului într-un reactor cu agitator multiplu

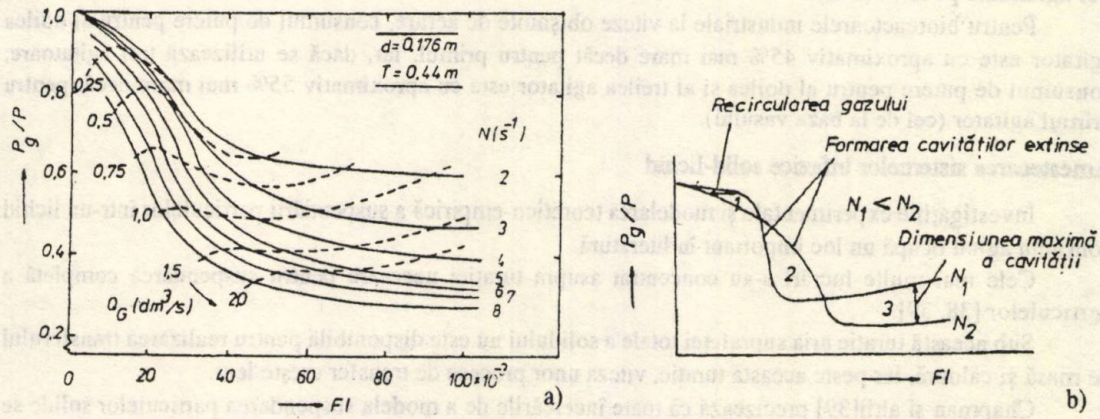


Fig.10. Relația dintre regimul hidrodinamic în regiunea agitatorului și curbele de putere la aerare: *a* - turbina Rushton; *b* - turbina cu palete înclinate

Comportarea curgerii gazului, aplicând acest model, este prezentată în figura 9[34], în termenii numărului Pe_G în funcție de viteza de aerare și de turația agitatorului. Aceasta se apropie de curgerea tip piston la turații mici ale agitatorului și viteze mari de aerare; coeficienții de dispersie axială mai mari (de exemplu $Pe_G = 10$) se obțin la turații relativ mari și debite mici ale gazului.

Consumul de putere la aerare

Consumul de putere al agitatoarelor este unul dintre cei mai importanți și poate cei mai cercetați parametri ai dispersiilor agitate gaz-lichid, pentru că el determină costurile de operare ale procesului, fiind frecvent utilizat la compararea eficienței echipamentelor și metodelor utilizate [6, 11, 26, 30].

Relațiile întâlnite în literatură pentru evaluarea consumului de putere al agitatoarelor la aerare se pot împărți în trei grupe [11,26] :

- relații stabilite prin analiză dimensională ;
- relații empirice ;
- relații bazate pe numărul de aerare.

Studierea regimului hidrodinamic al dispersării gazului în lichid în regiunea agitatorului a permis stabilirea relației dintre natura cavităților din spatele paletelor, recircularea gazului și necesarul de putere al agitatorului [11, 26, 29, 35].

Warmoeskerken [26] precizează că doi factori importanți produc diferențieri în curbele de putere la diferite turații ale agitatorului:

- recircularea gazului, responsabilă pentru o deplasare orizontală a curbelor până la atingerea structurii cavitaționale stabile "3-3", pentru turbina Rushton (fig.10 a) și respectiv a cavităților extinse pentru turbina cu palete înclinate (fig.10 b);
- influența turației agitatorului privind forma cavităților extinse, concretizată într-o deplasare verticală a curbelor [11,26].

Evaluarea consumului de putere la aerarea pentru agitatoarele multiple a constituit subiectul mai

multor lucrări [33, 36, 37]

Nocentini[33] a observat că turbina de la baza vasului se caracterizează printr-o valoare mai mică a raportului P_g/P, față de turbinele superioare care contribuie în principal la circulația totală a dispersiei și par ineficiente în privința utilizării puterii.

Acest lucru susține tendința ca în (bio)reactoarele industriale să se utilizeze agitatoare cu curgere axială și număr de putere redus în legătură cu o turbină cu forfecare mare fixată deasupra barbotorului [6].

Möckel și alții [37] au constatat următoarea proporționalitate între valoarea raportului P_g/P și grupul $V_s/\sqrt{g}$. T pentru sistem aer-apă:

$$Pg/P = \frac{1}{\sqrt{1 + A_s \cdot \frac{V_s}{\sqrt{g \cdot T}}}} \tag{27}$$

Constanta A_s depinde de numărul agitatoarelor (A_s = 750; 490 și 375 pentru unul, două și respectiv trei agitatoare pe același ax).

Pentru bioreactoarele industriale la viteze obișnuite de aerare, consumul de putere pentru al doilea agitator este cu aproximativ 45% mai mare decât pentru primul, iar, dacă se utilizează trei agitatoare, consumul de putere pentru al doilea și al treilea agitator este cu aproximativ 55% mai mare decât pentru primul agitator (cel de la baza vasului).

Amestecarea sistemelor bifazice solid-lichid

Investigațiile experimentale și modelarea teoretico-empirică a suspendării particulelor într-un lichid continuu agitat ocupă un loc important în literatură.

Cele mai multe lucrări s-au concentrat asupra turației necesare pentru suspendarea completă a particulelor [38, 39].

Sub această turație aria suprafeței totale a solidului nu este disponibilă pentru realizarea transferului de masă și căldură, iar peste această turație, viteza unor procese de transfer crește lent.

Chapman și alții[39] precizează că toate încercările de a modela suspendarea particulelor solide se bazează pe două ipoteze:

- conceptul forțelor de rezistență exercitate de fluid asupra particulei solide;
- analiza proprietăților turbulente ale sistemului.

Aceste aproximări sunt lipsite de o metodă riguroasă care să coreleze parametrii curgerii (profilele vitezelor, vitezele fluctuante, vitezele disipării energiei) de la baza vasului(de unde sunt suspendate particulele), cu valorile acestora la agitator, mai ușor de modelat.

În ultimii ani turația minimă necesară suspendării complete a particulelor solide s-a calculat utilizând criterii bazate pe existența a două regimuri hidrodinamice particulă-lichid, ce depind de:

- raportul dintre diametrul particulei și lungimea caracteristică a turbinelor, d_p/l_k [40];
- raportul dintre diametrul particulei și diametrul vasului, d_p/T, [23];
- valoarea numărului Arhimede, Ar[41].

Dacă mărimea particulelor solide este comparabilă cu dimensiunea turbioanelor primare, mecanismul suspendării este dominat de mișcarea acestor turbioane.

Pentru particule mai mici mecanismul suspendării este determinat de mișcarea turbioanelor mici și mijlocii, a căror lungime caracteristică este:

$$l_k = (\upsilon^3/\varepsilon)^{1/4} \tag{28}$$

Ditl [40] clasifică particulele în "mici" și "mari", în funcție de abaterea de la egalitatea $d_p/l_k = 32$.

Marsmann [23] postulează existența a două regimuri diferite ale raportului d_p/T, în care sunt decisive mecanisme diferite (figura 11-conține rezultate experimentale pentru diverse tipuri de agitatoare);

- pentru $d_p/T<10^{-4}$ agitatorul are rolul "de a evita sedimentarea", deoarece în vasele foarte mari aproape nici o particulă nu atinge baza vasului.

Turația minimă se calculează din ecuația (29), valabilă numai pentru particule mici în vase mari:

$$Fr^* = \frac{N^2 d^2 \rho}{d_p \Delta \rho g} = 3,2\,(1 + 25\varphi_v)^2 \left(\frac{T}{d}\right)^4 \left(\frac{w_{ss}}{w_s}\right)^2 \tag{29}$$

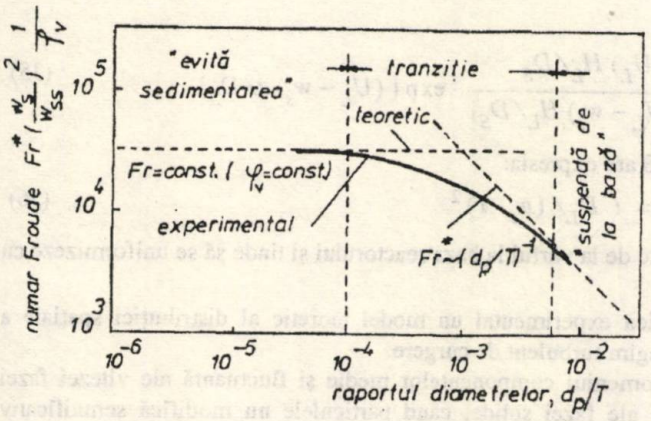


Fig.11. Regimurile hidrodinamice determinate de raportul d_p/T pentru suspendarea particulelor solide (d/T = 1/3; diferite agitatoare)

- pentru $d_p/T>6.10^{-3}$ agitatorul are rol de a "suspenda particulele de la baza vasului", deoarece în vasele mici, în special în cazul particulelor mari, aproape toate particulele sunt depozitate la baza vasului. În acest caz, eficiența sedimentării se apropie de unitate, iar turația minimă se calculează din expresia:

$$Fr^* = \frac{N^2 d^2 \rho}{T \Delta \rho g} = 0,39 \frac{(1+25\varphi_v)^2}{(1+12,5\varphi_v)} (1-1,7\varphi_v) \tag{30}$$

Această ecuație este valabilă pentru agitatorul tip elice marină d/T = 1/3 și H_L/T=1.

Molerus și Latzel [41] au studiat suspendarea particulelor fine ($Ar \leq 40$) și a particulelor mari($Ar>40$) într-un lichid, stabilind pentru fiecare caz în parte criteriul teoretic pentru evaluarea vitezei unghiulare minime a agitatorului și anume: criteriul stratului limită și respectiv criteriul caracteristicilor de pompare ale unui vas cu amestecare.

Dar studierea sistemelor bifazice solid-lichid impune și cunoșterea concentrației fazei solide în diferite locuri din vasul cu amestecare, aceasta constituind o importantă informație, de exemplu pentru calcularea cineticii operațiilor legate de transferul de masă între particule și lichid [42].

Fajner și alții[43] au investigat distribuția particulelor solide într-un reactor tip coloană cu patru nivele de agitare, utilizând particule sferice din sticlă cu concentrația mai mare de 15 kg/m^3 atât în apă, cât și în soluții de polivinilpirolidonă cu comportare newtoniană.

Stabilirea profilelor concentrației s-a realizat cu ajutorul modelului sedimentare-difuzie.

Ecuațiile continuității pentru o specie nereactantă într-un element de volum al coloanei sunt:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - U_L \frac{\partial C}{\partial z} \tag{31}$$

pentru oricare component din lichid, și

$$\frac{\partial \varphi_v}{\partial t} = D_S \frac{\partial^2 \varphi_v}{\partial z^2} + (w_s - U_L) \frac{\partial \varphi_v}{\partial z} \tag{32}$$

pentru faza solidă

Soluția ecuației(32), la stare staționară cu următoarele condiții pentru componentul solid:

$$(U_L - w_s)\, \varphi(\theta) - D_S \frac{d\varphi_v}{dz}\bigg|_{z=0} = 0 \tag{33}$$

și

$$\overline{\varphi_v} = \int_0^{H_L} \varphi_v(z)\, H_L^{-1}\, dz \tag{34}$$

este:

$$\varphi_v(z)/\overline{\varphi_v} = \frac{(w_s - U_L)\,H_L/D_S}{1 - \exp[(U_L - w_s)\,H_L/D_S]} \cdot \exp[(U_L - w_s)\,z/D_S] \qquad (35)$$

În ecuația (33) timpul adimensional θ are expresia:

$$\theta = t\,D_L/(n_a \cdot T)^2 \qquad (36)$$

Concentrația particulelor solide crește de la vârful la baza reactorului și tinde să se uniformizeze cu creșterea turației și viscozității lichidului.

Sysova și alții[42] propun și verifică experimental un model teoretic al distribuției spațiale a particulelor solide într-un lichid agitat, în regim turbulent de curgere.

Modelul folosește cunoștințe din domeniul componentelor medie și fluctuantă ale vitezei fazei lichide și se referă la concentrații reduse ale fazei solide, când particulele nu modifică semnificativ modelul de curgere în sistemul investigat - un vas cilindric cu șicane radiale și tub director.

Gosman și alții[43] au studiat o procedură de calcul pentru evaluarea curgerii turbulente cu sisteme bifazice gaz-lichid solid-lichid în vase cu amestecare, șicanate.

Este folosit modelul lui Euler pentru două faze, ecuațiile de continuitate și conservare ale impulsului sunt rezolvate pentru fiecare fază, iar calculul turbulenței sistemului bifazic s-a efectuat prin extinderea modelului k - ε al turbulenței lichidului (k - energia cinetică a turbulenței pe unitatea de masă; ε- viteza de disipare a acestei energii).

Ecuațiile sunt rezolvate prin metoda volumului finit, prin urmare întregul domeniu este împărțit în volume de control sau "celule", iar particularizarea ecuațiilor este efectuată prin integrarea pe volum a fiecărei celule, utilizând o dispunere oarecare a variabilelor.

Ecuațiile de impuls ale unei faze sunt corelate cu distribuția presiunii și forțele de rezistență și portantă cu ajutorul unui algoritm iterativ.

Modelul a fost aplicat cu succes pentru un domeniu larg al condițiilor de operare. Fracția maximă a solidelor se află la baza vasului, aceasta scăzând odată cu creșterea distanței de la bază, astfel încât în regiunea superioară a vasului fracția solidelor reprezintă 1/6 din cea de la baza vasului.

Amestecarea sistemelor trifazice

Dispersiile gaz-lichid și solid-lichid în vasele cu amestecare au fost mult studiate.

Totuși, suspendării particulelor solide simultan cu dispersarea unui gaz într-un lichid i s-a acordat mai puțină atenție, în ciuda numeroaselor aplicații în procese industriale ca hidrogenarea și oxidarea, fermentația sau cristalizarea prin evaporare [44 - 47].

Efectul particulelor solide asupra hidrodinamicii gaz - lichid

Literatura prezintă date privind modul în care mărimea particulelor, densitatea și concentrația lor afectează hidrodinamica gaz-lichid, adică turația la care faza gazoasă este complet dispersată, consumul de putere la aerare, reținerea gazului și aria interfacială [44, 48, 49].

Observând sistemele în care solidele au fost sedimentate inițial, Chapman și alții[44] concluzionează că în general numărul de putere crește odată cu creșterea concentrației particulelor la condiția de suspendare, la orice viteză de aerare. Aceasta se datorează faptului că densitatea efectivă din regiunea agitatorului crește în prezența unor particule cu densitate mai mare decât a lichidului și de asemenea, densitatea suspensiei în zona agitatorului variază cu turația acestuia.

Referindu-se la sisteme în care solidul a fost suspendat înaintea barbotării gazului, Warmoeskerken și alții[50] arată că solidul în concentrație redusă nu influențează consumul de putere pentru că nu apar modificări în formarea cavităților extinse.

Greaves și Loh [48] au explicat variatia raportului dintre numărul de putere la aerare și neaerare cu concentrația solidului$(Ne)_g/Ne=f(C_S)$, prin prisma efectelor reologice-vâscoase, ce au loc în amestecarea sistemelor trifazice (fig.12).

În regiunea $A(0 \le C_S \le 30\%)$ se înregistrează o reducere treptată a raportului (Ne)g/Ne, dacă concentrația solidului crește, fapt datorat creșterii viscozității aparente a suspensiei trifazice:

$$\eta_a = \eta_L(1 + 0,065\,C_s) \qquad (37)$$

În același timp se produc cavități stabile, extinse ale gazului.

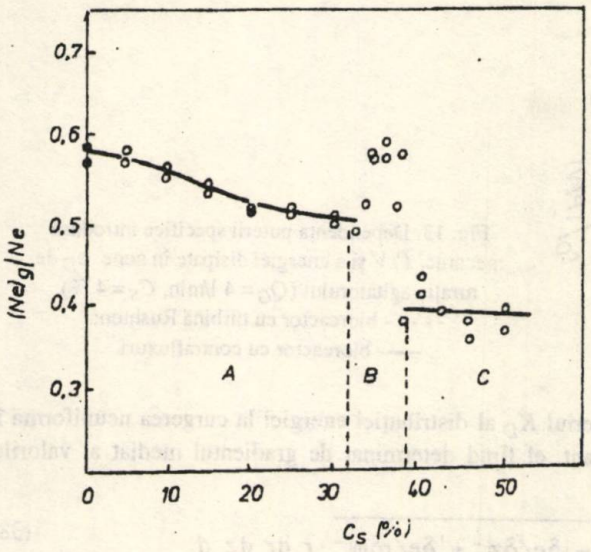


Fig.12. Dependența raportului numerelor de putere la aerare și neaerare, de concentrația solidelor (bile de sticlă, $d_p = 655$ μm, $N = 9$ s^{-1})

În regiunea *C*(40 %≤C_S≤50 %) suspensiile trifazice sunt pronunțat nenewtoniene și apare o reducere a raportului $(Ne)_g/Ne$ inclusiv la viteze mici de curgere a gazului.

Cavitățile rămân stabile, chiar și atunci când $Q_G = 0$.

Regiunea *B*(30% <C_S< 40%), reproductibilă pentru diferite dimensiuni ale agitatoarelor, diametre ale particulelor și viteze de aerare, este privită ca o discontinuitate între regiunile *A* și *C*.

Nu se cunoaște o motivare pentru această comportare, dar se presupune că are semnificația unei schimbări radicale în procesul normal al formării cavităților.

Cele șase cavități individuale extinse se pot uni pentru a forma o singură bulă de gaz, totuși de dimensiuni mai mici decât cea formată în regiunea *C*.

În concluzie, mărimea cavităților de gaz depinde de viscozitatea aparentă a suspensiei trifazice.

Efectul gazului asupra hidrodinamicii solid-lichid

Acest aspect al amestecării sistemelor trifazice a fost studiat de Chapman și alții[44].

Efectul barbotării unei mici cantități de gaz într-un sistem solid-lichid agitat, la condiția de suspendare completă, a fost o ușoară sedimentare a particulelor solide.

Creșterea în continuare a vitezei de aerare determină o și mai bună sedimentare.

Deci orice micșorare a capacității de pompare și a puterii agitatorului, ca urmare a creșterii vitezei gazului, are ca efect micșorarea parametrilor legați de suspendarea particulelor solide(turbulența locală și viteza lichidului la baza vasului).

O creștere a turației agitatorului produce o completă resuspendare a solidelor.

Prin urmare, există o combinație unică a vitezei gazului și turației agitatorului, la care sunt îndeplinite condițiile suspendării complete.

Alegerea agitatorului corespunzător pentru operare în sisteme trifazice depinde de viteza gazului:

- la viteze scăzute ale gazului, agitatoarele tip elice marină și cele cu patru palete înclinate cu pompare descendentă sunt cele mai potrivite, cu condiția să nu existe fluctuații de gaz, deoarece acestea duc la scăderea pronunțată a suspendării particulelor solide;
- la viteză foarte mare a gazului, optime se dovedesc a fi agitatoarele tip turbină Rushton și cele cu palete înclinate fixate pe disc cu circulație ascendentă [44].

Amestecarea sistemelor biologice

Pentru a rezolva problema agitării în biotehnologie, este necesară stabilirea relației dintre caracteristicile amestecării locale și alte caracteristici ale procesului [7].

Vanags și alții[7] au studiat caracteristicile amestecării locale în mediul multifazic prin metode bazate pe traducția mecanică și electrică a efectului curgerii mediului, deoarece fluctuațiile conținutului de gaz și ale densității mediului, precum și turbioanele curgerii turbulente sunt privite ca fluctuații ale energiei cinetice.

Întrucât distribuția energiei cinetice în reactoare nu este uniformă, celulele trec prin zone cu diferite condiții pentru transportul substanțelor nutritive care au efecte negative asupra creșterii lor.

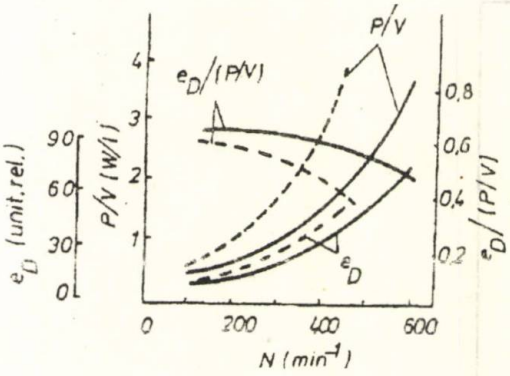


Fig. 13. Dependența puterii specifice introdusă mecanic, P/V și a energiei disipate în zone, e_D de turația agitatorului ($Q_G = 4$ l/min, $C_S = 4$ %)
- - - - - bioreactor cu turbină Rushton;
—— bioreactor cu contrafluxuri.

Atunci, alături de alte caracteristici, criteriul K_D al distribuției energiei la curgerea neuniformă în volumul reactorului este un parametru important, el fiind determinat de gradientul mediat al valorilor locale ale energiei cinetice în modul următor.

$$K_D = 1/V \iiint_{(V)} \sqrt{|\delta e/\delta r|^2 + |\delta e/\delta z|^2 + |\delta e/r\delta\varphi|^2} \cdot r \, dr \, dz \, d \tag{38}$$

Valorile K_D caracterizează toate acțiunile asupra celulelor microbiene și interacțiunile mediului agitat (distrugerea și deformarea celulelor, neuniformitatea transportului în diferite zone ale reactorului) ce apar din distribuția neuniformă a energiei cinetice în volumul bioreactorului.

Disiparea energiei introduse mecanic depinde atât de utilajul utilizat, cât și de proprietățile reologice ale mediului agitat și de regimul de aerare, ca fiind determinată experimental pentru fiecare caz [7].

Pentru că este imposibil să se determine eficient viscozitatea unui lichid aerat, metodele obișnuite de determinare a vitezelor de disipare locală a energiei în bioreactoare sunt inutile. Considerând că întreaga energie a curgerii se transformă în căldură, iar energia disipată în zona cu agitare intensă, e_m, reflectă caracterul distribuției energiei în lungul turbioanelor de scări diferite, se poate obține energia disipată în domeniul cercetat al aparatului prin integrarea valorii măsurate e_m:

$$e_D = 1/V \iiint_{(\nabla)} e_m \cdot r \, dr \, dz \, d\varphi \tag{39}$$

Raportul energiei e_D disipate în zone, la consumul specific de putere P/V, caracterizează distribuția reală a energiei între volumul studiat și zona indisponibilă pentru măsurarea directă.

Vanags și alții [7] arată că energia disipată dintr-un bioreactor cu turbină Rushton este mai mare decât cea dintr-un bioreactor cu contrafluxuri și ea tinde să crească cu creșterea puterii introduse(fig. 13).

Prin urmare, utilizarea sistemului cu traductori piezoelectrici pentru estimarea cantitativă a intensității amestecării locale face posibil studiul efectului condițiilor hidrodinamice asupra activității celulelor cultivate.

Concluzii

Amestecarea lichidelor mono și polifazice este unul din cele mai fecvente procese aplicate în ingineria chimică în general și în ingineria reacțiilor în particular, iar reactorul cu circulație direcționată bazată pe forța mecanică directă, este unul dintre multiplele tipuri de echipament utilizat în acest scop. Regimul hidrodinamic din regiunea agitatorului, determină performanța amestecării în întregul reactor, concretizată în omogenizarea fazei lichide, intensitatea disipării locale a energiei, fracția de gaz reținut, distribuția dimensională a bulelor de gaz, transferul de masă și căldură, suspendarea particulelor solide etc.

Notații

Ar - număr Arhimede $\frac{dp^3 g}{\nu} \frac{\Delta\rho}{\rho}$;

C - concentrația adimensională a unui component solubil ;

C_G, C_L - concentrația adimensională a trasorului în gaz, respectiv în lichid;

C_S - concentrația solidului, %;

d - diametrul agitatorului, [L];
d_b - diametrul barbotorului [L];
d_c -diametrul miezului de rotație [L];
d_p - diametrul particulelor solide [L];
D_{AB} - difuzivitatea moleculară [L^2T^{-1}];
D_G, D_L, D_S - coeficient de dispersie pentru faza gazoasă, lichidă, respectiv solidă[L^2T^{-1}];
e - energie cinetică (unități relative);
e_D - energie disipată în domeniu cercetat (unități relative);
e_m - energie disipată în zona cu agitare intensă (unități relative);
f - fluxul invers [L^3T^{-1}];
Fl - numărul de aerare (Q_G/Nd^3);
Fo - numărul Fourier ($\theta_{micro}\, D_{AB}/l_k$);
Fr - numărul Froude (N^2d/g);
g - accelerația gravitațională [LT^{-2}];
h - înălțimea poziționării agitatorului [L];
H_L - înălțimea coloanei de lichid [L];
Hu - reținerea gazului;
j - număr de celule;
k_1,k_2 - constantele vitezei de reacție [T^{-1}];
k_i, k_{per}, k_{turb} - factori
k_La - coeficient volumetric al transferului de masă [T^{-1}];
K_D - criteriul distribuției energiei la curgere neuniformă;
l_k - lungimea caracteristică a turbioanelor [L];
m - coeficient de repartiție;
n_a - numărul de turbine;
N - turația agitatorului [T^{-1}];
Ne,$(Ne)_g$ -număr de putere ($P/\rho N^3d^5$), număr de putere la aerare ($Pg/\rho N^3d^5$);
P, P_g - puterea agitatorului, puterea la aerare [$M\,L^2T^{-3}$];
Pe_g, Pe_{GL} - număr Peclet al gazului $\dfrac{V_s \cdot H_L}{HuD_G}$, respectiv al lichidului $\left(\dfrac{V_s H_L}{HuD_L}\right)$;
q,Q_G - debitul volumic al lichidului, respectiv al gazului [$L^3\,T^{-1}$];
r - coordonată radială [L];
Re - număr Reynolds ($Nd^2\rho/\eta$);
St - număr Stanton ($k_La\,H_l/V_s \cdot m$);
t - timp [T];
T - diametrul vasului sau coloanei [L];
$\overline{u}_i$ - viteză medie locală [LT^{-1}];
$\overline{u}'$ - viteza medie fluctuantă [LT^{-1}];
U_L - viteza lichidului [LT^{-1}];
V - volumul lichidului [L^3];
V_s - viteza superficială a gazului [LT^{-1}];
z - coordonată axială [L];
w - lățimea șicanei [L];
w_s,w_{ss} - viteza de sedimentare a unei singure particule, respectiv a unei aglomerări de particule [LT^{-1}];
ε - viteza disipării energiei [$L^2\,T^{-3}$];
υ - viscozitatea cinematică [$L^2\,T^{-1}$];
η_a - viscozitatea aparentă a suspensiei [$ML^{-1}\,T^{-1}$];
η_L - viscozitatea dinamică a lichidului [$ML^{-1}\,T^{-1}$];
φ - coordonată unghiulară [L];
φ_v - fracție volumică a solidului;
τ_y - efort de curgere a lichidului [$ML^{-1}\,T^{-2}$];
θ - timp adimensional;
θ_{micro} - timp de microamestecare [T];
$\delta_{(\theta)}$ - funcția Dirac;
ρ - densitatea lichidului [ML^{-3}];
$\Delta\rho$ - diferența de densitate între faza solidă și lichidă [ML^{-3}].

Bibliografie

1. TUDOSE,R.Z., IBĂNESCU,I., VASILIU,M., STANCU,A., CRISTIAN,G. și LUNGU,M., "Procese, operații, utilaje în industria chimică", Ed.Didactică și Pedagogică,București, 1977
2. JINESCU,G., "Procese hidrodinamice și utilaje specifice în industria chimică", Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1983
3. CHARLES,M., în "Comprehensive Biotechnology. The Principles, Applications and Regulations of Biotechnology in Industry, Agriculture and Medicine", vol.2, (Moo-Young,M., Cooney,C.L. și Humphrey,A.E., Ed) Pergamon Press, Oxford-New York, 1985, p.57
4. JINESCU,G. și LAVRIC,V., Rev.Chim.(București), **40**, 1989, p.47, 130
5. ROKEN,S.J., în "Upstream Processes Equipment and Techniques", (Alan,R.,Ed.),Liss, Inc., 1988, p.49
6. NIENOW,A.W. și ULBRECHT,J.J., în "Mixing of Liquids by Mechanical Agitation", (Ulbrecht,J.J. și Patterson, G.K., Ed.), Gordon și Breach, New York, 1985, p.203
7. VANAGS,J.J., RIKMANIS,M.A., USHKANS,E.J. și VIESTURS,U.E., AlCh, E.J., **36**, 1990, p.1361
8. VIESTURS,U.E., Biotechnologhia i Biotehnika, 3, 1988, p.36
9. JINESCU,V.V., "Utilaj tehnologic pentru industrii de proces", **4**, Ed.Tehnică,București, 1989
10. MANN,R., Chem.Eng.Res.Des., **64**, 1986, p.23
11. SMITH,J.M., "Mixing of Liquids by Mechanical Agitation",(Ulbrecht, J.J. și Patterson,G.K., Ed), Gordon și Breach, New York, 1985, p.139
12. OLDSHUE,J.Y. și HERBST,N.R., "A Guide to Fluid Mixing", Mixing Equipment Company, Rochester, New York, 1990
13. WARMOESKERKEN,M.M.C.G. și SMITH,J.M., Chem.Eng.Res.Des., **67**, 1989, p.193
14. SAUCIUC,A., ROMAN,R.V., GAVRILESCU,M., PINTILIE,A. și PASCAL,A., Brevet RO 99730, 1989
15. WEETMAN,R.J. și COYLE,C.J., "AlCh. E.Annual Meeting", San Francisco, California, 5-10 nov.1989
16. BUCKLAND,B.C.,GBEWONYO,K., Di MASI,D., HUNT,G., WESTERFIELD,G., și NIENOW,A.W., Biotechnol. Bioeng., **31**, 1988, p.737
17. MERSMANN,A. și LAUFHÜTTE, H.D., "Proc. 5-th Eur.Conf.Mixing",(BHRA),Cranfield, 1985, p.273
18. OLDSHUE,J.Y., "World Congr.III Chem.Eng.", Vol.3, Tokyo, sept. 1986, p.382
19. POST,T.A., "Geometrical influences on Local and Total Mass and Heat Transfer in an Agitated Tank", Teză de doctorat, Zürich, 1983
20. NIENOW,A.W. și ELSON,T.P., Chem.Eng.Res.Des., **66**, 1988, p.5
21. VAN'T RIET,K. "Turbine Agitator Hydrodynamics and Dispersion Performance", Teză de doctorat, Delft, 1975
22. TATTERSON,G.B., YUAM,H.H.S. și BRODKEY,RS., Chem.Eng.Sci., **35**, 1980, p.1369
23. MERSMANN,A.B., LAUFHÜTTE,H.D. și VOIT,H., "World Congr. III Chem.Eng.", Vol.3, Tokyo, 1986, p.394
24. BOURNE,J.R. și DELL'AVA,P., Chem.Eng.Res.Des., **65**, 1987, p.180
25. BALDYGA,J. și BOURNE,J.R., Chem.Eng.Res.Des., **66**, 1988, p.33
26. WARMOESKERKEN,M.M.C.G.,"Gas-Liquid Dispersing Characteristics of Turbine Agitators", Teză de doctorat, Delft, 1986
27. NOCENTINI,M., MAGELLI, F. și PASQUALI,G., Chem.Eng.Res.Des., **66**, 1988, p.378
28. WARMOESKERKEN,M.M.C.G. și SMITH,J.M., "World Congr. III Chem.Eng.", Vol.3, Tokyo, sept., 1986, p.350
29. GREAVES,M. și BARIGOU,M., "Fluid Mixing III I. Chem.E.Symp.Ses.no 108", 1987, p.235
30. OOSTERHUIS,N.M.G., "Scale-up of Bioreactors.A Scala-down Approach", Teză de doctorat, Delft, 1984
31. KUDREWIZKI,F. și RABE,P., Chem.Eng.Sci., 42, 1987, p.1939
32. CHAPMAN,C.M., NIENOW,A.W., COOKE,M. și MIDDLETON,J.C., Chem.Eng.Res. Des., **61**, 1983, p. 82
33. NOCENTINI,M., MAGELLI,F., PASQUALI,G. și FAJNER,D., The Chem.Eng.J., **37**, 1988, p.53
34. NOCENTINI,M., MAGELII,F. și PASQUALI,G., "Proc.6 th Eur.Conf.Mixing",(BHRA), Cranfield, 1988, p.337
35. NIENOW,A.W., HUOXING, L., HAOZHUNG,W., ALLSFORD, K.V., CRONIN,D. și HUDCOVA,V., "2-nd Int.Conf.Bioreact.Fluid.Dyn", Cambridge, sept. 1988, p.159
36. KUDREWIZKI,F. și RABE,P., Chem. Tech., **40**, 1988, p.523
37. MÖCKEL,H.O., WOLLESCHENSKY,E., DREWAS,S. și RAHNER,H.J., Acta Biotechnol., 10, 1990, p.215
38. RAO,K.S.M.S.R., REWATKAR,V.B. și YOSHI,J.B., AICh E J., **34**, 1988,p.1332
39. CHAPMAN,C.M., NIENOW,A.W., COOKE,M. și MIDDLETON,J.C., Chem.Eng.Res.Des., **61**, 1983, p.71
40. DITL,P., "Proc. 5-th Eur.Conf.Mixing", (BHRA), Cranfield, 1985, p.179
41. MOLERUS,O. și LATZEL,W., Chem.Eng.Sci., **42**, 1987, p.1423, 1431
42. SYSOVA,M., FORT,I. și KUDRNA,V., Coll. Czech.Chem.Commun, **53**, 1988, p.1198
43. GOSMAN,S.D., ISSA,R.I., LEKAKAOU,C., LOONEY,M.K. și POLITIS,S. "AICh E. Annual Meeting", San Francisco, nov, 1989
44. CHAPMAN,C.M.,NIENOW,A.W., COOKE,M. și MIDDLETON,J.C., Chem.Eng.Res. Des., **61**, 1983, p.167
45. BAKER,M.R., EMERG.A.N. și NIENOV,A.W., "2-nd Int.Conf.Bioreact. Fluid Dyn", Cambridge, sept. 1988, p.79
46. MARRONE G.M. și KIRWAN, D.J., AlCh. E., **32**, 1986, p.523
47. NIENOV,A.W., KONNO,M. și BUJALSKI,W., Chem.Eng.Res.Des., **64**, 1986, p.35
48. GREAVES,M. și LOH,V.Y., "Fluid Mixing II.I.Chem.E.Symp.Ses. 89",Yorkshire, 1984, p.69
49. KOLOINI,T., PLAZL,I. și ZUMER,M., Chem.Eng. Res. Des., **67**, 1989, p.526
50. WARMOESKERKEN,M.M.C.G., VAN HOUWELINGEN,M.C., FRIJLINK,J.J. și SMITH,J.M., Chem. Eng. Res. Des., **62**, 1984, p.197

Intrat în redacție: 11 III 1993

LIVIU DĂMĂCEANU

Calculul numărului minim de talere într-o coloană de distilare discontinuă a unui amestec ideal format formal dintr-un număr infinit de componenți

C.Z.: 66. 048

The Underwood method, for the reflux calculation in a discontinuous distillation column, was modified by passing from discrete values to continuous values of the concentrations.

The reflux on each tray was obtained, function of the relatively volatility of the mixture components.

Two methods for the calculation of the minimum number of trays in a discontinuous distillation column, distilling an ideal mixture formally made up of an infinite number of components, was perfected. The results are in agreement withe those got by Fenske method.

În teoria distilării amestecurilor multicomponente compozițiile sunt specificate prin valori discrete ale concentrațiilor exprimate prin fracții molare. Când numărul de componenți este mare se ajunge la sisteme de ecuații complicate.

Fiecărui component îi corespunde o anumită volatilitate relativă, astfel încât componentului cu concentrația în faza lichidă x_i îi corespunde volatilitatea relativă α_i În notația convențională pentru sistemele ideale volatilitatea relativă este definită ca raportul presiunilor de vapori ale componentului considerat și al componentului cheie greu ales. Pentru sistemele care se abat de la idealitate, volatilitatea relativă depinde și de coeficienții de activitate a lichidelor din amestec.

Ecuațiile fundamentale din teoria distilării sunt generalizate pentru amestecurile ideale formate formal dintr-un număr infinit de componenți ; se trece de la valori discrete ale concentrațiilor pentru amestecurile multicomponente la valori continue ale concentrațiilor pentru amestecurile ideale formate formal dintr-un număr infinit de componenți [1-3].

Amestecurile obișnuite sunt formate dintr-un număr finit de componenți, dar formal se poate considera că sunt formate dintr-un număr infinit de componenți sau specii moleculare. Aceasta numai în ipoteza în care componenții amestecului nu sunt toți diferiți între ei. Astfel în locul concentrațiilor exprimate ca fracții molare pentru amestecurile multicomponente s-a introdus noțiunea de funcție de distribuție a concentrațiilor $x(\alpha)$ pentru amestecurile ideale formate formal dintr-un număr infinit de componenți.

Funcția de distribuție a concentrațiilor, ce depinde de volatilitatea relativă, urmează legea de distribuție normală [1]. Ea are o proprietate importantă : valoarea obținută prin integrarea ei este unitară (fig.1).

$$\int_0^\infty x d\alpha = 1 \qquad (1)$$

Produsele din petrol au frecvent o astfel de distribuție. Ele sunt formate din componenți cu temperaturi de fierbere mari și mici în concentrații mici și componenți cu temperaturi de fierbere medii în concentrații mari. Un avantaj al reprezentării diferențiale a compozițiilor este acela că bilanțurile de materiale și relațiile de echilibru iau formal aceeași formă ca în teoria clasică.

Ing.LIVIU DĂMĂCEANU, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice București

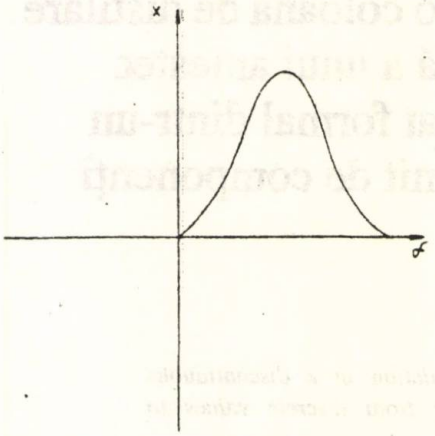


Fig.1. Funcția de distribuție a concentrațiilor amestecului

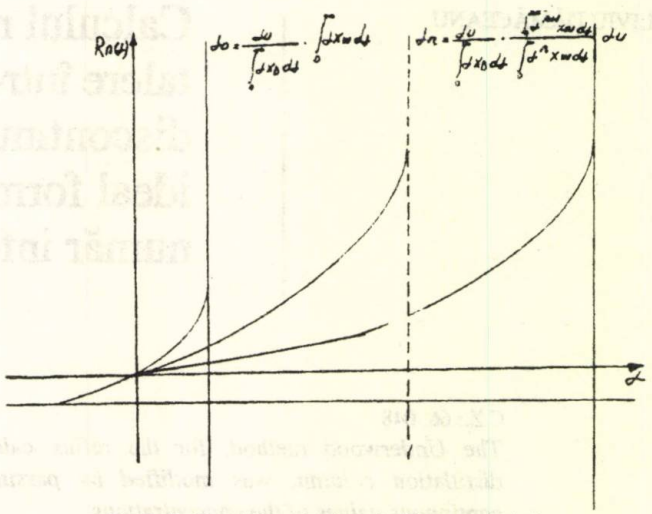


Fig.2. Refluxul funcție de volatilitatea relativă pe diverse talere ale coloanei

Funcțiile $x(\alpha)$ sunt funcțiile de distribuție a concentrațiilor pentru amestecurile ideale formate formal dintr-un număr infinit de componenți , dar în calculele matematice ele sunt folosite ca și cum ar fi concentrații.

Ipotezele de mai sus sunt aplicate relațiilor Underwood pentru calcul refluxului. În continuare sunt date câteva date teoretice despre metoda Underwood.

Metoda Underwood [4] pentru calculul refluxului se aplică numai amestecurilor cu comportare regulată din punct de vedere al echilibrului lichid-vapori, ai cărui componenți au volatilitățile relative independente nu numai de compoziția amestecului, ci și de temperatură. Prin această metodă se consideră că volatilitățile relative rămân constante de-a lungul coloanei. Aplicând această metodă rezultă o soluție riguroasă pentru refluxul minim necesar separării celor doi componenți cheie adiacenți, singurii distribuiți în sistem și rezultate acceptabile pentru cele mai multe cazuri care deviază de la aceste limitări (amestecuri cu componenți intermediari, cu componenți externi distribuiți, cu volatilități relative variabile de-a lungul coloanei etc).

Combinând relațiile de echilibru cu ecuațiile de bilanț material total și pe componenți, Underwood a găsit, după o suită de transformări matematice, că dependența dintre compozițiile lichidului de pe două talere adiacente poate fi exprimată prin ecuația:

$$\frac{\Phi \sum_{i=1}^{c} \frac{\alpha_i x_{ni}}{\alpha_i - \Phi}}{\frac{R}{R+1} \sum_{i=1}^{c} \alpha_i x_{ni}} = \sum_{i=1}^{c} \frac{\alpha_i x_{(n+1)i}}{\alpha_i - \Phi} \qquad (2)$$

unde ϕ este o funcție ce depinde de α.

Numărul minim de talere reprezintă un parametru limită deosebit de important în aprecierea gradului de separare a unui amestec sau a puterii de separare a unei coloane ca și rația minimă de reflux.

Acest parametru se definește ca cel mai mic număr de talere necesar realizării unui anumit grad de separare a amestecului în condițiile operării coloanei la reflux total sau rație infinită de reflux.

Calculul numărului de talere pentru sisteme binare și multicomponente, ideale sau neideale prin metode rapide sau prin metode taler cu taler, se regăsește în lucrările [5-18].

Însă pentru calculul numărului minim de talere pentru amestecuri binare sau multicomponente se cunosc foarte puțiune lucrări în literatura de specialitate. Cea mai cunoscută este ecuația lui Fenske [19]. Această ecuație este numită adesea ecuația Fenske-Underwood deoarece ambii autori au publicat ecuația independent. Pentru sistemele binare ideale numărul minim de talere se poate determina și grafic prin metoda Mc Cobe - Thiele.

Dacă volatilitățile relative variază mult de-a lungul coloanei (cazul amestecurilor neideale, unde α/g variază cu compoziția fazei lichide) aplicarea relației Fenske - Underwood duce la erori apreciabile. În

astfel de cazuri se apelează la calculul progresiv din taler în taler, care implică cunoaşterea datelor de echilibru lichid - vapori şi folosirea calculatorului. Acest mod de calcul se poate aplica şi la amestecurilre ideale sau neideale, dar cu comportare regulată, dacă se urmăreşte obţinerea unor rezultate mai exacte când volatilitatea relativă are un domeniu mai larg de variaţie ca urmare a diferenţei mari dintre temperaturile de vârf şi de bază ale coloanei. Pentru acest ultim caz rezultate mai bune se pot obţine cu metoda Winn [20].

Calculul numărului minim de talere pentru un sistem ideal format formal dintr-un număr infinit de componenţi nu a mai fost abordat până în prezent.

Modelul matematic

Modelul 1

Trecând de la valori discrete la valori continue, în termeni de funcţii de distribuţie a concentraţiilor ecuaţia (2) se scrie:

$$\frac{\Phi\int_0^{\infty}\frac{\alpha x_n\,d\alpha}{\alpha-\Phi}}{\frac{R}{RH}\int_0^{\infty}\alpha x_n\,d\alpha}=\int_0^{\infty}\frac{\alpha x_{nH}\,d\alpha}{\alpha-\Phi} \tag{3}$$

Dacă se studiază diagrama lui Van Winkle [21], ϕ depinde de volatilitatea relativă şi poate fi aproximată cu ecuaţia unei drepte ce trece prin origine când $(\frac{xa}{xg})\cdot w\to 0$

$$\Phi = a\alpha \tag{4}$$

unde *a* este o constantă şi reprezintă panta dreptei.

Înlocuind ecuaţia (4) în ecuaţia (3) se obţine refluxul pe talerul *n*, în funcţie de volatilitatea relativă:

$$R_n(\alpha) = \frac{a\alpha}{\int_0^{\infty}\alpha x_n\,d\alpha - a\alpha} \tag{5}$$

S-a ţinut cont de condiţiile de normare a funcţiilor de distribuţie a concentraţiilor pe talerele *n* şi *n* + 1 :

$$\int_0^{\infty} x_n\,d\alpha = 1 \tag{6}$$

$$\int_0^{\infty} x_{n+1}\,d\alpha = 1 \tag{7}$$

Integrala $\int_0^{\infty}\alpha x_n\,d\alpha$ are o semnificaţie deosebită, ea reprezintă momentul de ordinul unu al variabilei aleatoare α pe talerul *n* (volatilitatea relativă medie pe talerul *n*).

Se consideră, coloana de distilare discontinuă, funcţionând la reflux total sau raţie de reflux infinită:

$$R_n(\alpha)\to\infty$$

Matematic înseamnă că numitorul din ecuaţia (5) se anulează

$$\int_0^{\infty}\alpha x_n\,d\alpha - a\alpha = 0$$

Componentul după care se face separarea amestecului la reflux total sau raţie de reflux infinită pe talerul *n* este :

$$\alpha_n = \frac{1}{a}\int_0^{\infty}\alpha x_n\,d\alpha \tag{8}$$

Componentul după care se face separarea amestecului la reflux total sau rație de reflux infinită pe ultimul taler este componentul cheie ușor :

$$\alpha_u = \frac{1}{a}\int_0^\infty \alpha x_D d\alpha \tag{9}$$

Din ecuația (9) se determină constanta a :

$$a = \frac{1}{\alpha u}\int_0^\infty \alpha x_D d\alpha \tag{10}$$

Înlocuind constanta a din ecuația (10) în ecuația (8) se obține volatilitatea relativă a componentului, după care se face separarea amestecului pe talerul n în funcție de volatilitatea relativă a componentului cheie ușor și momentele de ordinul unu ale variabilei aleatoare α din distilat și talerul n :

$$\alpha_n = \frac{\alpha_u}{\int_0^\infty \alpha x_D d\alpha}\int_0^\infty \alpha x_n d\alpha \tag{11}$$

Funcțiile de distribuție ale concentrațiilor componenților pe talerul n nu se cunosc.
Pe un taler n este valabilă relația de echilibru :

$$y_{ni} = \frac{\alpha_i x_{ni}}{\sum_{i=1}^{c} \alpha_i x_{ni}} \tag{12}$$

În termeni de funcții de distribuție ale concentrațiilor ecuația (12) devine :

$$y_n = \frac{\alpha x_n}{\int_0^\infty \alpha x_n d\alpha} \tag{13}$$

Linia de operare la reflux total este $y(n-1)i = x_W$.
Prin inducție matematică se demonstrează că :

$$x_n = \frac{\alpha^n x_w}{\int_0^\infty \alpha^n x_w d\alpha} \tag{14}$$

unde x_W reprezintă funcția de distribuție a concentrațiilor componenților din blaz.
Volatilitatea relativă medie pe un taler este :

$$\overline{\alpha_n} = \int_0^\infty \alpha x_n d\alpha \tag{15}$$

Se înlocuiește ecuația (14) în ecuația (15) și se obține:

$$\overline{\alpha_n} = \frac{\int_0^\infty \alpha^{n+1} x_w d\alpha}{\int_0^\infty \alpha^n x_w d\alpha} \tag{16}$$

care este volatilitatea relativă medie pe talerul n în funcție de momentele de ordinul n și n+1 ale variabilei aleatoare α din blaz (x_w este cunoscută).
Se înlocuiește ecuația (16) în ecuația (11):

$$\alpha_n = \frac{\alpha_u}{\int_0^\infty \alpha x_D d\alpha} \cdot \frac{\int_0^\infty \alpha^{n+1} x_w d\alpha}{\int_0^\infty \alpha^n x_w d\alpha} \tag{17}$$

şi se obţine volatilitatea relativă a componentului după care se face separarea amestecului la reflux total sau raţie de reflux infinită pe talerul n, când se cunosc momentul de ordinul unu al variabilei aleatoare α din distilat şi momentele de ordinele n şi $n+1$ ale variabilei aleatoare α din blaz.

Se înlocuieşte valoarea constantei α din ecuaţia (10) în ecuaţia (5) şi se obţine refluxul pe talerul n:

$$R_n(\alpha) = \frac{\frac{\alpha}{\alpha_u}\int_0^{\infty}\alpha x_D d\alpha}{\int_0^{\infty}\alpha x_n d\alpha - \frac{\alpha}{\alpha_u}\int_0^{\infty}\alpha x_D d\alpha} \tag{18}$$

dat în funcţie de volatilitatea relativă, volatilitatea relativă a componentului cheie uşor α_u şi momentele de ordinul unu ale variabilei aleatoare α din distilat şi de pe talerul n.

Pentru a calcula modul cum variaza refluxul pe un taler n, în funcţie de volatilitatea relativă se calculează derivata de ordinul întâi

$$R'_n(\alpha) = \frac{\frac{1}{\alpha_u}\int_0^{\infty}\alpha x_D d\alpha \int_0^{\infty}\alpha x_n d\alpha}{\left[\int_0^{\infty}\alpha x_n d\alpha - \frac{\alpha}{\alpha_u}\int_0^{\infty}\alpha x_D d\alpha\right]^2} \tag{19}$$

Derivata de ordinul întâi este pozitivă pe tot domeniul în care α ia valori : $\alpha \in [0;+\infty)$, deci $R_n(\alpha)$ este crescătoare.

Variaţia refluxului în funcţie de volatilitatea relativă pe diferite talere, este ilustrată în figura 2.

În grafic α_0, α_n, α_u au semnificaţiile:

α_0 - volatilitatea relativă a componentului, după care se face separarea amestecului la reflux infinit sau raţie de reflux infinită.

α_n - volatilitatea relativă a componentului, după care se face separarea amestecului pe talerul n la reflux total sau raţie de reflux infinită.

α_u - volatilitatea relativă a componentului cheie uşor, după care se face separarea amestecului pe ultimul taler al coloanei la reflux total sau raţie de reflux infinită.

Algoritmul, după care se calculează numărul minim de talere într-o coloană de distilare discontinuă ce distilă în amestec format formal dintr-un număr infinit de componenţi, este următorul :

R e f i e r b ă t o r u l

Se calculează volatilitatea componentului, după care se face separarea amestecului la reflux total sau raţie de reflux infinită în blaz :

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_u}{\int_0^{\infty}\alpha x_D d\alpha} \cdot \int_0^{\infty}\alpha x_w d\alpha \tag{20}$$

Dacă $\alpha_0 \geq \alpha_u$ se opresc calculele. Refierbătorul funcţionează ca primul taler. Dacă $\alpha_0 < \alpha_u$ se continuă calculele pentru primul taler.

T a l e r u l 1

Volatilitatea componentului, după care se face separarea amestecului la reflux total sau raţie de reflux infinită pe primul taler, este:

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_u}{\int_0^{\infty}\alpha x_D d\alpha} \cdot \frac{\int_0^{\infty}\alpha^2 x_w d\alpha}{\int_0^{\infty}\alpha x_w d\alpha} \tag{21}$$

Se calculează α_1. Dacă $\alpha_1 \geq \alpha_u$ se opresc calculele şi numărul minim de talere $N_{min} = 1$. Dacă $\alpha_1 < \alpha_u$ se continuă calculele pentru al doilea taler.

Talerul 2

Volatilitatea componentului, după care se face separarea amestecului la reflux total sau raţie de reflux infinită pe al doilea taler este:

$$\alpha_2 = \frac{\alpha_u}{\int_0^\infty \alpha x_D d\alpha} \cdot \frac{\int_0^\infty \alpha^3 x_w d\alpha}{\int_0^\infty \alpha^2 x_w d\alpha} \tag{22}$$

Se calculează α_2. Dacă $\alpha_2 > \alpha_u$ se opresc calculele şi numărul minim de talere $N_{min} = 2$. Dacă $\alpha_2 < \alpha_u$ se continuă calculele pentru al treilea taler.

Calculele se efectuează până când $\alpha_n \geq \alpha_u$. Numărul talerului pentru care este îndeplinită această condiţie reprezintă numărul minim de talere N_{min}, pentru coloana de distilare discontinuă, până ce distilează un amestec format formal dintr-un număr infinit de componenţi.

Modelul 2

Pentru o coloană de distilare discontinuă, ce distilează un amestec format formal dintr-un număr infinit de componenţi la reflux total sau raţie de reflux infinită, se poate scrie relaţia [1]:

$$x_D = \frac{\alpha^n x_w}{\int_0^\infty \alpha^n x_w d\alpha} \tag{23}$$

În relaţia (23) nu s-a ţinut cont că refierbătorul funcţionează ca primul taler.

Dacă se înmulţeşte primul şi al doilea termen cu α şi se integrează se obţine:

$$\int_0^\infty \alpha x_D = \frac{\int_0^\infty \alpha^{n+1} x_w d\alpha}{\int_0^\infty \alpha^n x_w d\alpha} \tag{24}$$

În ecuaţia (24) s-a stabilit o relaţie între momentul de ordinul unu al variabilei aleatoare α din distilat şi momentele de ordin n şi $n+1$ ale variabilei aleatoare α din blaz. Funcţiile de distribuţie ale concentraţiilor din distilat x_D şi din blaz x_w sunt cunoscute.

Deoarece coloana de distilare discontinuă funcţionează la reflux total sau raţie de reflux infinită în ecuaţia (24) n este de fapt numărul minim de talere, N_{min}.

$$\int_0^\infty \alpha x_D d\alpha = \frac{\int_0^\infty \alpha^{N_{min}+1} x_w d\alpha}{\int_0^\infty \alpha^{N_{min}} x_w d\alpha} \tag{25}$$

Comparând ecuaţia (25) cu ecuaţia (27) se observă că ecuaţia (25) este un caz particular al ecuaţiei (17), atunci când :

$$\alpha_n = \alpha_u$$

Pentru calculul numărului minim de talere într-o coloană de distilare discontinuă, ce distilează un amestec format formal dintr-un număr infinit de componenţi, este necesar să se cunoască funcţiile de distribuţie ale concentraţiilor şi în continuare să se calculeze integralele care definesc momentele de ordin superior ale variabilei aleatoare α, lucru destul de complicat.

În continuare modelul matematic este verificat pentru un amestec ideal binar şi multicomponent, folosind valori discrete ale concentraţiilor.

Verificarea modelului matematic

Exemplul 1

Verificarea modelului matematic se face pentru valori discrete ale concentrațiilor. Se consideră pentru aceasta o coloannă de distilare discontinuă care separă un amestec bicomponent format din nC_4 și iC_5. Coloana funcționează la o presiune de 6 atm și volatilitățile relative sunt date la această presiune. În tabelul 1 se dau compozițiile distilatului și produsului din blaz, precum și volatilitățile relative pentru fiecare component.

Se calculează numărul minim de talere, N_{min}, cu ecuația lui Fenske:

$$N_{min} = \frac{\lg\left[\frac{x_{Du}}{x_{Dg}} \cdot \frac{x_{wg}}{x_{wu}}\right]}{\lg\alpha_u} - 1 = 6$$

Refierbătorul

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_u}{\int_0^\infty \alpha x_D d\alpha} \cdot \int_0^\infty \alpha x_w d\alpha = \frac{\alpha_u}{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i x_{Di}} \cdot \sum_{i=1}^{2} \alpha_i x_{wi} = 1,14$$

$$\alpha_0 < 1,92$$

Se continuă calculele pentru talerul 1.

Talerul 1

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_u}{\int_0^\infty \alpha x_D d\alpha} \cdot \frac{\int_0^\infty \alpha^2 x_w d\alpha}{\int_0^\infty \alpha x_w d\alpha} = \frac{\alpha_u}{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i x_{Di}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i^2 x_{wi}}{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i x_{wi}} = 1,23$$

$$\alpha_1 < 1,92$$

Se continuă calculele pentru talerul 2.

Talerul 2

$$\alpha_2 = \frac{\alpha_u}{\int_0^\infty \alpha x_D d\alpha} \cdot \frac{\int_0^\infty \alpha^3 x_w d\alpha}{\int_0^\infty \alpha^2 x_w d\alpha} = \frac{\alpha_u}{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i x_{Di}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i^3 x_{wi}}{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i^2 x_{wi}} = 1,33$$

$$\alpha_2 < 1,92$$

Se continuă calculele pentru talerul 3.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA PRODUSULUI DIN DISTILAT ȘI BLAZ PENTRU AMESTECUL DAT ÎN EXEMPLUL 1

X_w	x_D	α
0,1	0,9	1,92
0,9	0,1	1

Talerul 3

$$\alpha_3 = \frac{\alpha_u}{\int_0^\infty \alpha x_D d\alpha} \cdot \frac{\int_0^\infty \alpha^4 x_w d\alpha}{\int_0^\infty \alpha^3 x_w d\alpha} = \frac{\alpha_u}{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i x_{Di}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i^4 x_{wi}}{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i^3 x_{wi}} = 1,47$$

$\alpha_3 < 1,92$

Se continuă calculele pentru talerul 4

Talerul 4

$$\alpha_4 = \frac{\alpha_u}{\int_0^\infty \alpha x_D d\alpha} \cdot \frac{\int_0^\infty \alpha^5 x_w d\alpha}{\int_0^\infty \alpha^4 x_w d\alpha} = \frac{\alpha_u}{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i x_{Di}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i^5 x_{wi}}{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i^4 x_{wi}} = 1,55$$

$\alpha_4 < 1,92$

Se continuă calculele pentru talerul 5.

Talerul 5

$$\alpha_5 = \frac{\alpha_u}{\int_0^\infty \alpha x_D d\alpha} \cdot \frac{\int_0^\infty \alpha^6 x_w d\alpha}{\int_0^\infty \alpha^5 x_w d\alpha} = \frac{\alpha_u}{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i x_{Di}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i^6 x_{wi}}{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i^5 x_{wi}} = 1,76$$

$\alpha_5 < 1,92$

Se continuă calculele pentru talerul 6.

Talerul 6

$$\alpha_6 = \frac{\alpha_u}{\int_0^\infty \alpha x_D d\alpha} \cdot \frac{\int_0^\infty \alpha^7 x_w d\alpha}{\int_0^\infty \alpha^6 x_w d\alpha} = \frac{\alpha_u}{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i x_{Di}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i^7 x_{wi}}{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i^6 x_{wi}} = 1,87$$

$\alpha_6 < 1,92$

Se continuă calculele pentru talerul 7.

Talerul 7

$$\alpha_7 = \frac{\alpha_u}{\int_0^\infty \alpha x_D d\alpha} \cdot \frac{\int_0^\infty \alpha^8 x_w d\alpha}{\int_0^\infty \alpha^7 x_w d\alpha} = \frac{\alpha_u}{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i x_{Di}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i^8 x_{wi}}{\sum_{i=1}^{2} \alpha_i^7 x_{wi}} = 1,93$$

$\alpha_7 > 1,92$

Numărul minim de talere este $N_{min} = 7$ după metoda de calcul pusă la punct. Dacă se consideră că $\alpha_6 = 1,87$ se poate trage concluzia că rezultatul concordă cu cel obținut prin metoda Fenske.

Componenții, după care se face separarea amestecului pe fiecare taler, se pot considera că sunt niște componenți ipotetici, ei având volatilitățile relative cuprinse între volatilitățile relative ale celor doi componenți. Dacă s-ar fi distilat un amestec ideal format formal într-o infinitate de componenți, $\alpha \in [0;+\infty]$, atunci s-ar fi determinat cu exactitate componentul după care se face separarea amestecului la reflux total sau rație de reflux infinit.

În continuare se calculează N_{min} după modelul 2, ecuația (25). Pentru valori discrete ale concentrațiilor ecuația (25) devine:

$$\sum_{i=1}^{2} \alpha_i x_{Di} = \frac{\sum_{i=1}^{\alpha} \alpha_i^{N_{min}+1} x_{wi}}{\sum_{i=1}^{\alpha} \alpha_i^{N_{min}} x_{wi}}$$

După înlocuirea valorilor numerice se determină N_{min}=6,7 talere. Luând o cifră rotundă N_{min}=7.

Exemplul 2

În acest exemplu se consideră că se supune distilării un amestec multicomponent format din opt hidrocarburi : C_2H_6 ; C_3H_8 ; C_4H_{10} ; nC_4H_{10}; iC_5H_{12}; nC_5H_{12}; C_6H_{14} și C_7H_{16}. Tăierea se face între componenții nC_4H_{10} și iC_5H_{12}. Datele sunt luate din [22].

În tabelul 2 se dau compozițiile distilatului și produsului din blaz, precum și volatilitățile relative ale componenților.

Numărul minim de talere după ecuația lui Fenske:

$$N_{min} = \frac{\lg\left[\frac{x_{Du}}{x_{Dg}} \cdot \frac{x_{wg}}{x_{wu}}\right]}{\lg \alpha_u} - 1 = 13$$

Procedeul de calcul al numărului minim de talere, N_{min}, este același ca în exemplul precedent. Se obține $N_{min} = 13$.

Volatilitățile relative ale componenților după care se face separarea amestecului sunt:

$\alpha_0 = 0,35$, $\alpha_1 = 0,45$, $\alpha_2 = 0,52$, $\alpha_3 = 0,60$, $\alpha_4 = 0,65$,

$\alpha_5 = 0,69$, $\alpha_6 = 0,78$, $\alpha_7 = 0,83$, $\alpha_8 = 0,95$, $\alpha_9 = 1,04$,

$\alpha_{10} = 1,2$, $\alpha_{11} = 1,37$, $\alpha_{12} = 1,70$, $\alpha_{13} = 1,95$.

Tabelul 2

COMPOZIȚIA PRODUSULUI DIN DISTILAT ȘI BLAZ PENTRU AMESTECUL DAT ÎN EXEMPLUL 2

X_w	x_D	α
$0,88 \cdot 10^{-13}$	$0,11 \cdot 10^{-1}$	11,44
$0,96 \cdot 10^{-6}$	0,68	4,47
$0,37 \cdot 10^{-3}$	0,12	2,47
$0,33 \cdot 10^{-1}$	0,18	1,8
0,41	$0,12 \cdot 10^{-2}$	1
0,23	$0,24 \cdot 10^{-4}$	0,77
0,16	$0,47 \cdot 10^{-10}$	0,28
0,15	$0,27 \cdot 10^{-14}$	0,13

Se dă ca exemplu modul de calcul al volatilității relative ale componentului după care se face separarea amestecului pe talerul 13:

$$\alpha_{13} = \frac{\alpha_u}{\int_0^\infty \alpha x_D d\alpha} \cdot \frac{\int_0^\infty \alpha^{14} x_w d\alpha}{\int_0^\infty \alpha^{13} x_w d\alpha} = \frac{\alpha_u}{\sum_{i=1}^{8} \alpha_i x_{Di}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{8} \alpha_i^{14} x_{wi}}{\sum_{i=1}^{8} \alpha_i^{13} x_{wi}} = 1,95$$

Deoarece $\alpha_{13} > 1,8$ s-au întrerupt calculele.

Rezultatul concordă cu cel obținut prin metoda Fenske. Componenții după care separarea amestecului pe fiecare taler în exemplul dat sunt niște componenți ipotetici nu se găsesc printre componenții care se supun distilării. Pentru cazul când s-ar distila un amestec ideal format formal dintr-o infinitate de componenți cu $\alpha \in [0;+\infty)$ s-ar putea determina cu exactitate componentul după care se face separarea amestecului pe fiecare taler al coloanei.

Concluzii

Numărul minim de talere, ca și rația minimă de reflux,reprezintă parametrul limită deosebit de important în aprecierea separării unui amestec sau a puterii de separare a unei coloane. El se definește ca cel mai mic număr de talere necesar realizării unui grad de separare a amestecului în condițiile operării coloanei la reflux total sau rație de reflux infinită.

Relațiile puse la punct prin cele două metode prezentate în această lucrare sunt cu atât mai exacte cu cât volatilitatea relativă a amestecului variază mai puțin de-a lugul coloanei. Se știe însă că există o anumită variație a volatilității relative de-a lungul coloanei chiar și la amestecurile ideale. De aceea, la folosirea celor două relații puse la punct prin cele două metode, se recomandă folosirea unei valori medii a volatilității relative, calculată ca medie aritmetică sau geometrică a volatilităților relative de la vârf și baza coloanei.

S-au dedus două relații (17) și (25) prin două metode diferite pentru calculul numărului minim de talere într-o coloană de distilare discontinuă ce distilă un amestec ideal format formal dintr-o infinitate de componenți. Rezultatele concordă cu cele obținute prin metoda Fenske și sunt cu atât mai exacte cu cât :

$$\left(\frac{xu}{xg}\right) w \to 0$$

Metoda pentru calculul numărului minim de talere pentru un amestec ideal format formal dintr-un număr infinit de componenți pune în evidență că la reflux total sau rație de reflux infinită pe fiecare taler apare un component după care se face separarea amestecului. Aceasta se poate verifica cu datele obținute în [22] unde se dă un exemplu de determinare a numărului de talere și a compoziției fazei lichide și fazei de vapori pe fiecare taler cu ajutorul unui program pe calculator, folosind metoda riguroasă din taler în taler Lewis-Matheson. Analizând compozițiile fazei lichide de pe fiecare taler începând de la refierbător spre talerul de alimentare, se constată că există un component după care se face tăierea amestecului pe fiecare taler.

Pentru exemplul dat în lucrare când se folosește un amestec ideal multicomponent nu s-a putut determina cu exactitate componentul după care se face separarea amestecului (s-au folosit valori discrete ale concentrațiilor).

În cazul amestecurilor formate formal dintr-o infinitate de componenți (valori continue ale concentrațiilor) și se rezolvă integrala nedefinită (17) se poate determina cu exactitate componentul după care se face separarea amestecului pe fiecare taler la reflux total sau rație de reflux infinită.

Pentru determinarea numărului minim de talere când se distilă amestecuri bicomponente sau multicomponente în literatura de specialitate se găsesc puține date.

Calculul numărului minim de talere pentru amestecuri ideale formate formal dintr-o infinitate de componenți nu a mai fost abordat până în prezent, deși, N_{min}, este un parametru limită deosebit de important, absolut necesar în proiectarea coloanelor de distilare cu funcționare discontinuă sau continuă.

Notații

a - constantă, ecuația (4) ;
c - numărul de componenți într-un sistem finit ;
i - numărul componentului într-un sistem finit ;
N_{min} - numărul minim de talere ;
n - numărul talerului ;
$R_n(\alpha)$ - refluxul pe talerul n în funcție de volatilitatea relativă ;
x - funcția de distribuție a concentrațiilor ;
x_n - funcția de distribuție a concentrațiilor pe talerul n ;
x_{n+1} -funcția de distribuție a concentrațiilor pe talerul n+1 ;
x_D -funcția de distribuție a concentrațiilor produsului distilat ;
x_w - funcția de distribuție a concentrațiilor produsului din blaz ;
x_{Du} - concentrația componentului cheie ușor, din distilat ;
x_{Dg} - concentrația componentului cheie greu, din distilat
x_{wu} -concentrația componentului cheie ușor, din blaz ;
x_{wg} -concentrația componentului cheie greu, din blaz ;
y_n - funcția de distribuție a concentrației vaporilor de pe talerul n ;
α - volatilitatea relativă ;
α_i - volatilitatea relativă a unui component oarecare ;
$\alpha_{i/g}$ -volatilitatea relativă a unui component oarecare față de a celui greu ;
α_u -volatilitatea relativă a componentului cheie ușor ;
α_n - volatilitatea relativă a componentului după care se face separarea amestecului pe talerul n ;
α_0 - volatilitatea relativă a componentului după care se face separarea amestecului în fierbător ;
$\overline{\alpha_n}$ - volatilitatea relativă medie pe talerul n ;
ϕ - funcție ce depinde de α, ecuația (4).

Bibliografie

1. BOWMAN,J.R., Ind.Eng.Chem., **41**, 1949, p.2004
2. BOWMAN,J.R., Ind.Eng.Chem., **43**, 1951, p.2622
3. BOWMAN,J.R. și EDMISTER,W.C., Ind.Eng.Chim., **43**, 1951, p.2625
4. UNDERWOOD,A.J.V., Chem.Eng.Prog., **44**, 1948, p.603
5. SMOKER,E.H., Trans. A.J. Ch.E., **34**, 1938, p.165
6. ROBU,V., Distilare, fracționare, Ed.Tehnică, București, 1963
7. GILLILAND,E.R., Ind.Eng.Chim., **32**, 1940, p.1918; **32**, 1940, p.1220, p.1101
8. LEWIS,W. și MATHESON,G.L., Ind.Eng.Chem., **24**, 1932, p.493
9. MARINOS-KOURIS și DIMITRIOS,S., Chem.Eng. (New-York), **88**, 1981, p.83
10. CONDER,J.R. și FRUITWALA,N.A., Chim.Eng.Sci., **36**, 1981, p.509
11. PAMFIL,V., Rev.Chim.(București), **32**, 1981, p.999
12. GOVIND,R., Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., **22**,1983, p.686
13. DEIBELE,L. și HANS,W. Chem.Ing.Tech.,57, 1985, p.439
14. LESTA,K,F., DEAK GY. și FONYO,Zs. și HUNG,J.Ind.Chem.,**17**, 1989, p.81
15. CHEN.W. și SHIGOU HUAGONG,**18**, 1989, p. 621, C.A., **112**, 1990, 80108 K
16. ZHU,X. și LIU,Q. și SHANGHAI KEJI, Daxue Xuebao,**13**, 1990, p.13, C.A. **115**, 1991, 52442 h
17. CHENG,H., HUAXUE GONGCHENG, **20**, 1992, p.45, C.A. **118**, 1993, 62177 b
18. ZHU,X., LIU,Q. și ZHOU,Z., Huaxue Gongcheng, 20, 1992, p.72, C.A. **118**, 1993, 62178 c
19. FENSKE,M.R., Ind.Eng.Chem., **24**, 1932, p.482
20. WINN,F.W., Petrol Refiner, **37**, 1958, p.216
21. VAN WINKLE,M., Distillation, Mc. Graw-Hill,New York, 1967
22. STĂTULĂ,C., MARINOIU,V., și SORESCU,G., Metode și programe de calcul al proceselor de distilare, fracționare și adsorbție, Ed. Tehnică, București, 1976

Intrat în redacție: 22 IX 1993

OCTAVIAN RADOVICI
PAULA DROB

Influenţa peliculelor organice asupra comportării electrochimice a suportului metalic

C.Z.: 541. 13

The paper presents the experimental results got in acid and basic medium, regarding the effect the thin, perchlorvinyl resin - chlorinated rubber - and chlorinated rubber with red lead - based films have upon the anodic processes taking place on metal.
The polarization parameters and corrosion reduction coefficients were determined.

Protecţia prin pelicule organice are o mare importanţă pentru construcţiile metalice datorită uşurinţei execuţiei, efectului remarcabil de protecţie şi eficienţei economice.

De obicei se consideră că alegerea unor pelicule rezistente la agenţii agresivi şi compatibile cu suportul metalic este suficientă pentru asigurarea unei protecţii corespunzătoare. În realitate, însă, cei mai importanţi factori sunt legaţi de pregătirea suprafeţei metalice şi de execuţia peliculizării. Acest fapt este confirmat de specialişti, care consideră execuţia protecţiei ca principală cauză de deteriorare, atribuindu-i procente destul de ridicate variind de la 64% la 90%.

În figurile 1 şi 2 sunt prezentate schematic mecanismele propuse pentru desfăşurarea atacului corosiv asupra metalului acoperit cu pelicule organice [1-6].

Mecanismul prezentat în figura 1 se produce când pelicula prezintă defecte sau pori, care permit contactul direct al mediului cu metalul.

Metalul cu strat de acoperire devine catodic faţă de metalul liber. Orice proces de reducere, care poate avea loc, va stimula coroziunea la anodul de metal liber. În figură este dată reducerea oxigenului, care are loc la suprafaţa limită între stratul organic de acoperire şi metal. În acest caz viteza de coroziune este dependentă de cantitatea de oxigen care difuzează prin peliculă. Curenţii de coroziune sunt transportaţi ionic prin stratul organic. În acest proces un rol important îl joacă apa absorbită de pelicula organică şi prezenţa grupelor schimbătoare de ioni. Un factor limitator pentru curenţii de coroziune îl constituie conductibilitatea stratului organic de acoperire.

La acest mecanism de coroziune deteriorarea peliculei precede procesul de coroziune. S-au întâlnit, însă, numeroase cazuri când deteriorarea peliculei este un rezultat al procesului de coroziune. Acest caz interesează foarte mult din punct de vedere practic, căci procesul este independent de calitatea peliculei şi aderenţa ei la suport, fiind direct legat de starea suportului metalic în momentul acoperirii. Cauza poate fi o porţiune superficial anodică a metalului sau prezenţa unei pile locale aflată complet sub stratul organic de acoperire. Stratul superior al metalului de sub acoperirea organică este dizolvat în porţiunea respectivă, fapt ce duce la distrugerea aderenţei, accelerând coroziunea şi în final deteriorând pelicula. Declanşarea şi progresarea unui asemenea atac este prezentată schematic în figura 2.

După cum se vede din figură punctul de declanşare a coroziunii este muchia unei zgârieturi. Viteza reală de coroziune în acest punct este foarte mică, dar după un timp oarecare poate produce ruperea peliculei. Din acest moment atacul progresează după mecanismul prezentat în figura 1.

Prof. dr. doc. OCTAVIAN RADOVICI, Universitatea Politehnica Bucureşti; chim.PAULA DROB, Academia Română. Institutul de Chimie Fizică Bucureşti

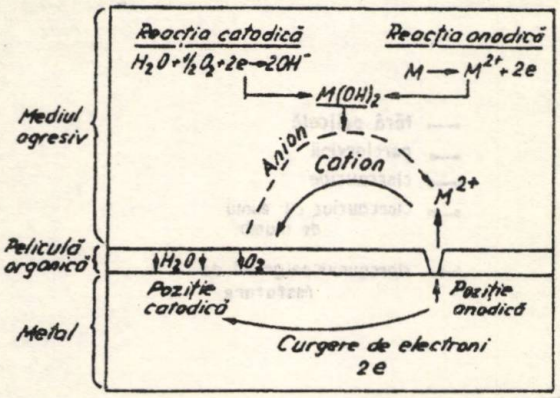


Fig. 1. Reprezentarea schematică a desfășurării coroziunii metalului prin peliculă organică

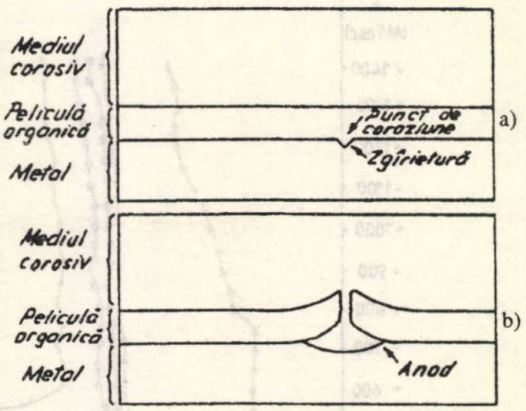


Fig.2. Reprezentarea schematică a declanșării (*a*) și progresării (*b*) coroziunii metalului sub peliculă organică

Literatura de specialitate cuprinde un volum mare de date privind investigarea proprietăților protectoare ale acoperirilor organice pe metal, axate îndeosebi pe studiul factorilor ce determină rezistența lor chimică în medii corosive. În schimb informațiile privind efectul acoperirilor organice asupra mecanismului coroziunii electrochimice a metalelor sunt în număr mai restrâns.

În această lucrare au fost investigate aspecte ale proceselor anodice, care au loc pe metalul acoperit cu pelicule organice subțiri.

Partea experimentală

Pentru studiu s-au utilizat electrozi în formă de disc, confecționați din tablă neagră, care anterior experimentelor au fost șlefuiți și degresați. O parte din ei au fost acoperiți cu pelicule organice pe bază de rășini perclorvinilice, clorcauciuc, clorcauciuc cu miniu de plumb cu sau fără grund de fosfatare ca strat de bază.

Grosimea peliculelor a variat între 30-50 μm.

Investigarea comportării la coroziune s-a efectuat în mediu acid și în mediu bazic prin aplicarea metodei de polarizare electrochimică. Astfel pentru experimente s-au utilizat soluții de H_2SO_4 0,5N și NaOH 0,5N (pregătite din reactiv chimic pur și apă bidistilată) în stare stagnantă, cu grad normal de aerare, termostatate la 25°C, înaintea venirii în contact cu electrozii cercetați.

Observațiile electrochimice s-au efectuat într-o celulă unicompartimentată, folosindu-se ca referință electrodul saturat de calomel.

Ca tehnică electrochimică de studiu s-a folosit polarizarea potențiostatică, care s-a aplicat în trepte de 50mV/5min., înscriindu-se curbele anodice, pe baza cărora s-au stabilit valorile parametrilor de polarizare electrochimică. Se menționează că anterior trasării curbelor, electrozii au fost menținuți în soluție aproximativ o oră.

Pentru a evalua capacitatea protectoare pe care o conferă peliculele respective suportului metalic, s-a calculat un coeficient de reducere a coroziunii după formula:

$$P = \frac{i_0 - i}{i_0} \cdot 100\ \%$$

unde, pentru mediu acid, s-a luat:

i_0 - curentul critic de pasivare pentru electrodul neacoperit;

i - curentul critic de pasivare pentru electrodul acoperit cu peliculă organică,

iar pentru mediu bazic s-au luat valori medii ale curenților de dizolvare.

Rezultate experimentale

Curbele anodice globale obținute în cele 2 medii sunt prezentate în figurile 4 și 5.

În mediu bazic nu s-a putut trasa curba de polarizare pentru electrodul acoperit cu pelicula de clorcauciuc cu miniu de plumb, deoarece simultan are loc dizolvarea peliculei în mediu alcalin.

Parametrii de polarizare extrași din cele 2 figuri sunt centralizați în tabelul 1.

Pentru mediu acid s-au notat cu E_p valorile potențialelor corespunzătoare curenților maximi i_{crt} înregistrați, iar cu E_{pc} și i_p potențialul de pasivare completă și respectiv curentul corespunzător. Pentru mediu bazic s-a notat cu i, valoarea medie a curentului de dizolvare.

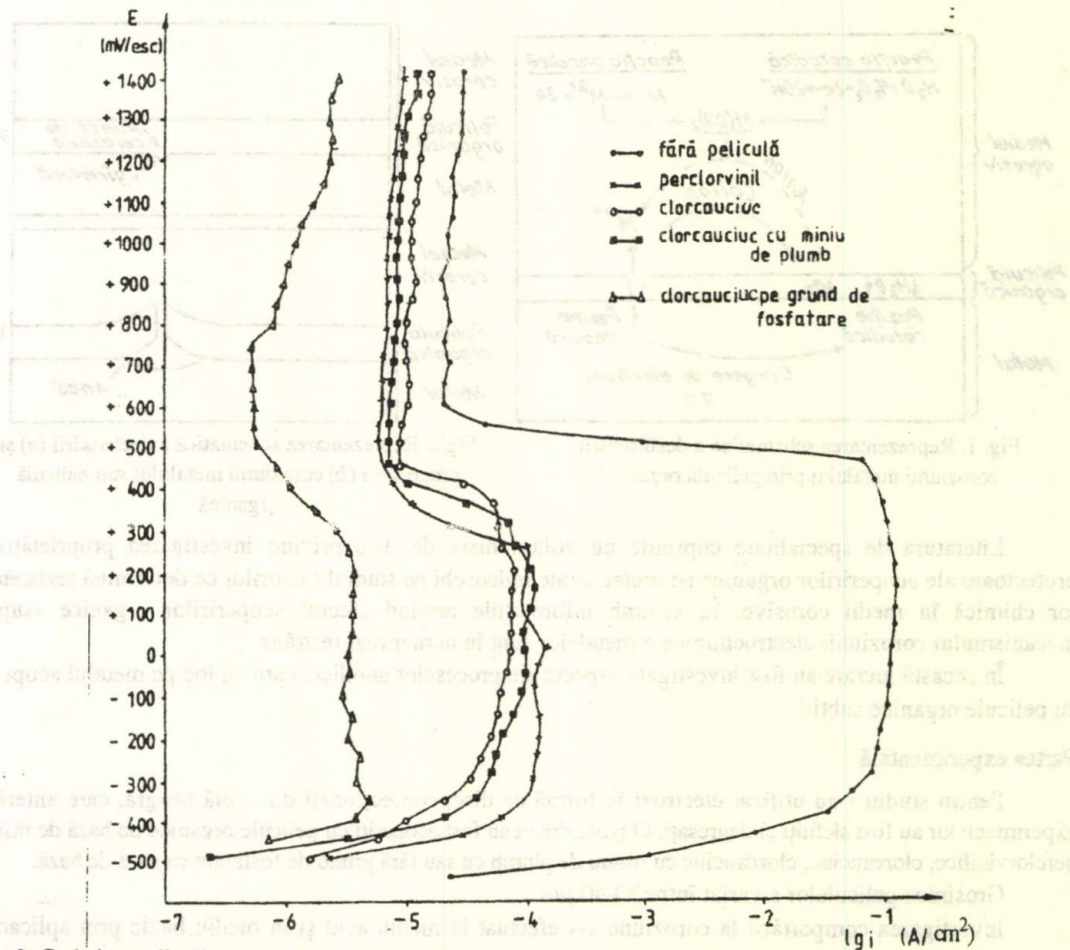


Fig. 3. Curbele anodice de polarizare potențiostatică în H_2SO_4 0,5N pentru tabla neagră cu și fără pelicule organice

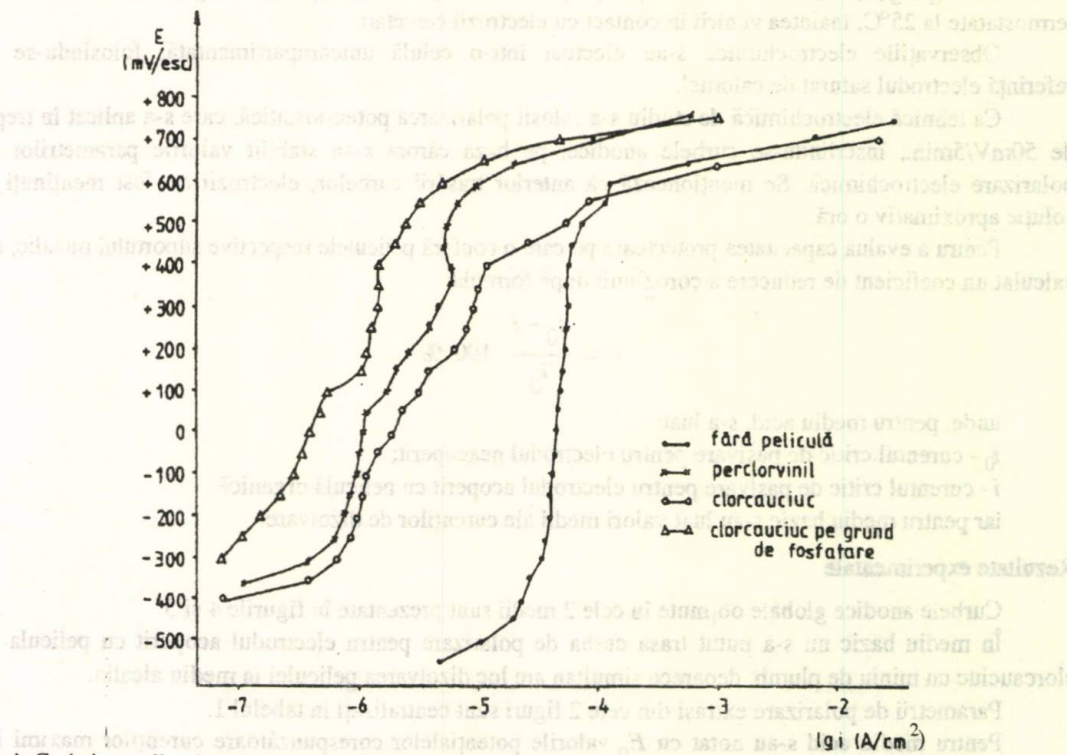


Fig. 4. Curbele anodice de polarizare potențiostatică în NaOH 0,5N pentru tabla neagră cu și fără pelicule organice

Tabelul 1

PARAMETRII ELECTROCHIMICI DE POLARIZARE A TABLEI NEGRE FĂRĂ ŞI CU PELICULĂ ORGANICĂ, ÎN MEDIU ACID ŞI BAZIC

Parametrul E,mV/e.s.c. i,μA/cm^2	Fără peliculă	Pelicula organică			
		perclorvinil	clorcauciuc	clorcauciuc cu miniu	clorcauciuc pe grund de fosfatare
H_2SO_4 0,5N					
E_{cor}	-600	-520	-535	-500	-460
E_p	+450	+250	+200	+150	+250
E_{pc}	+600	+400	+450	+450	+400
i_{crt}	118.10^3	140	112	123	4
i_p	20	8	10	6	0,5-1
NaOH 0,5N					
E_{cor}	-580	-400	-450	-	-350
i	45	4-5	5	-	1

Tabelul 2

COEFICIENŢII DE REDUCERE A COROZIUNII TABLEI NEGRE PRIN FOLOSIREA PELICULELOR ORGANICE, ÎN MEDIU ACID ŞI BAZIC

Pelicula organică	Grosimea peliculei, μm	Coeficientul de reducere a coroziunii, %	
		H_2SO_4 0,5N	NaOH 0,5N
Perclorvinil	30	99	88
Clorcauciuc	40	98	88
Clorcauciuc pe grund de fosfatare	50	100	97
Clorcauciuc cu miniu de plumb	40	98	--

Din examinarea curbelor anodice de polarizare obţinute, atât în mediu acid, cât şi în mediu bazic, se observă că alura lor pentru electrozii acoperiţi cu pelicule organice este similară cu cea pentru electrodul neacoperit.

Diferenţele esenţiale se remarcă în valorile parametrilor de polarizare.

În primul rând se observă deplasarea potenţialului staţionar spre valori mai pozitive. În mediu acid deplasarea lui E_{cor} este de 25-150mV în funcţie de natura peliculei organice. În mediu bazic deplasarea este mai accentuată de 130-230mV.

Diferenţele majore intervin însă în procesul de dizolvare a metalului, care este mult redus în prezenţa peliculelor organice. Astfel, în mediu acid valoarea lui i_{crt} scade de la 118mA/cm^2 la 110-140μA/cm^2 în funcţie de natura peliculei. La i_p diferenţa este nesemnificativă de la 12 μA/cm^2 la 3-10μA/cm^2. De asemenea în mediu acid se observă o tendinţă de restrângere a domeniului activ şi lărgire a celui pasiv, valorile lui E_p şi E_{pc} fiind mai scăzute în prezenţa peliculelor organice. Astfel, valoarea pentru E_p scade de la +450mV la +150 - +200mV în funcţie de natura peliculei, iar pentru E_{pc} scade de la +600 la +400 - +450mV. Şi în mediu bazic valoarea medie a lui i scade de la 45μA/cm^2 la 4-5μA/cm^2 în prezenţa peliculelor organice.

Este de remarcat pentru ambele medii comportarea electrodului la care pelicula organică s-a aplicat

pe un strat de grund de fosfatare. În acest caz frânarea procesului de coroziune este foarte accentuată. Astfel în mediu acid nici nu se mai poate delimita domeniu activ și activ-pasiv, deoarece valorile curenților în aceste zone sunt mai mici decât cei de pasivare pentru electrodul neacoperit.

Coeficienții de reducere a coroziunii calculați sunt prezentați în tabelul 2. Se observă valori destul de ridicate, cele mai mari fiind în cazul aplicării peliculei pe un grund de fosfatare.

Concluzii

Din datele prezentate se desprind următoarele aspecte:

1. Potențialul staționar al metalului acoperit cu pelicule organice este mai nobil decât potențialul metalului fără peliculă.

2. Peliculele organice frânează desfășurarea proceselor electrochimice pe suprafața metalului. În mediu acid curenții de dizolvare în domeniul activ sunt micșorați de aproximativ 1 000 ori, iar domeniul pasiv se mărește în detrimentul celui activ. În mediu bazic curentul mediu de dizolvare se micșorează de aproximativ 10 ori.

3. Utilizarea unui grund de fosfatare anterior aplicării peliculei mărește efectul de frânare a proceselor electrochimice. În mediul acid dispar domeniile activ și activ-pasiv, având numai domeniu pasiv pe tot parcursul încercării. În mediu bazic scade curentul mediu de dizolvare de aproximativ 45 ori față de 9 ori în absența grundului de fosfatare.

4. Desfășurarea proceselor electrochimice pe metal acoperit cu pelicule organice depinde de natura peliculei, a mediului corosiv și bineînțeles a metalului.

Bibliografie

1.TOMASHOV,N.D., MIKHAILOVSKII,YU,N. și LEONOV,V.V., Corrosion, **20**,nr.4, 125t și nr.7, 218t, 1964
2. EISENFELD,T.B., BUILINA,L.O., SKOBELOVA,J.A. și KRASILTIKOV,A.I., Zascita metallov, **4**, nr.2, 1968, p.195
3. KÖHLER,E.L., Werkstoffe und Korrosion, nr.7, 1970, p.544
4. EISENFELD,T.B., BUILINA,L.O., SKOBELOVA,J.A. și KRASILTIKOV,A.P, Zascita metallov, **7**, nr.2, 1971, p.195
5. STREKALOV,P.V., Zascita metallov, **21**, nr.2, 1985, p.306
6. TURAYEV,B.T. și KURBANOV,F.K., Zascita metallov, **26**, 1990, p.342

Intrat în redacție : 21 XII 1992

COSTEL SÂRBU
CLAUDIA CIMPOIU
TEODOR HODIŞAN

Studiul aminoacizilor liberi din extracte de plante

I. Separarea şi identificarea aminoacizilor liberi prin cromatografie pe strat subţire

C.Z.: 547. 466

Investigation of some representative medicinal plants, starting with extraction and ending with identification of the amino-acids they contained, was performed by extraction of dried material with solution of 1% hydrochloric acid and by double development on cellulose thin layer chromatography plates. The main advantage of thin layer chromatography for the analysis of plants extracts is its high sample throughout, since sample preparation requirements are minimal and multiple sample can be separated simultaneously.

De-a lungul istoriei oameni au folosit în mod deliberat plantele ca medicamente. De fapt, istoric vorbind, până în secolul trecut numai produsele naturale erau folosite pentru tratarea diferitelor boli. Mai mult, chiar astăzi, în ţări cu industrie chimică şi farmaceutică dezvoltată multe preparate medicale şi farmaceutice sintetice au prototipuri printre produşii naturali.

În multe ţări, diferite preparate bazate pe extracte din plante sunt, încă, foarte populare. Compoziţia completă şi câteodată chiar principiile active ale acestor produse nu sunt bine cunoscute. Izolarea şi identificarea unor componente singulare active din aceste preparate şi din plantele care manifestă actvitate biologică sunt de interes pentru studiul relaţiilor structură-activitate. Mai mult, introducerea medicinei tradiţionale în terapia modernă necesită, însă, standardizarea producţiei şi utilizării, determinarea precisă a activităţii şi dezvoltarea metodelor de control al calităţii.

Testarea (studiul) materialelor bioactive poate fi realizată prin intermediul diferitelor metode şi procedee analitice. Luând în considerare situaţia actuală din chimia analitică, cromatografia şi în special cromatografia pe strat subţire este un mijloc indispensabil pentru un cercetător care lucrează în domeniul biologiei vegetale. Tehnicile cromatografice permit nu numai localizarea unor compuşi activi (taninuri, zaharuri, pectine, acizi organici, carotenoizi, flavone, steroizi, aminoacizi, acid ascorbic etc) dar şi a altor compuşi cum ar fi metaboliţii şi intermediarii acestora, care nu posedă nici o activitate biologică, dar sunt importanţi în studiul proceselor metabolice [1].

În ceea ce priveşte natura şi conţinutul aminoacizilor din plante, acestea au căpătat un interes deosebit în ultimul timp datorită efectului de înfrumuseţare a preparatelor cosmetice şi a efectelor terapeutice din unele produse farmaceutice [2].

Referitor la izolarea aminoacizilor din plante, literatura de specialitate indică, în primul rând, diferite metode de extracţie pe material uscat, revendicându-se anumte avantaje privind eficienţa separării, simplitatea (uşurinţa) procedeului sau timpul de extracţie. Astfel, aminoacizii s-au extras fie direct în apă, fie în diferite soluţii de extracţie: clorură de sodiu 5%, etanol 75%, soluţie hidroxid de sodiu 0,25% [3]. Folosindu-se o metodă modificată, care constă în încălzirea materialului uscat cu apă 10-15 min s-a constatat că rezultatele nu diferă semnificativ de cele obţinute în cazul extracţiei cu acid metasalicilic [4]. Aminoacizii liberi din plante sau insecte s-au extras, de asemenea, într-un amestec metanol-apă-acid

Conf.dr.COSTEL SÂRBU, ing.CLAUDIA CIMPOIU şi conf.dr.TEODOR HODIŞAN, Universitatea "Babeş-Bolyai" Cluj-Napoca. Facultatea de Chimie

clorhidric (18:1:1, v/v). În acest caz impurităţile s-au reţinut în cloroform, iar aminoacizii au fost concentraţi pe o coloană schimbătoare de ioni de tip Amberlite IR-120 H, după care au fost eluaţi cu NH_3 4M [5].

Ca metode de identificare şi determinare a aminoacizilor din plante, literatura indică de cele mai multe ori metodele cromatografice. În acest sens cromatografia de lichide cu fază inversă bazată pe C_{18} ca fază staţionară şi folosind ca fază mobilă acetonitril-tampon fie pe bază de acetat [6], fosfat [5,7], citrat [8] fie pe bază de borat [9,10] ocupă un loc prioritar. Detecţia în majoritatea cazurilor s-a făcut fie prin fluorescenţă în urma derivatizării cu aldehidă ftalică [7, 10], clorură de dansyl [5, 9] sau chimiluminescenţă [11], fie în ultraviolet după derivatizare cu 4-nitro-fenilizotiocianat sau 2,4-dinitrofluorobenzen.

Cromatografia pe strat subţire a fost folosită, de asemenea, pe scară largă la separarea şi identificarea aminoacizilor din plante. Aceasta datorită în primul rând posibilităţilor acestei metode de a analiza simultan un număr mare de probe, în general, fără derivatizare, într-un timp relativ scurt, cu limite de detecţie coborâte, permiţând folosirea convenabilă şi flexibilă a reactivilor de vizualizare [13]. Silicagelul [3] sau silicagelul modificat [14], poliamida[5] sau chiar hârtia [3] au fost fazele staţionare utilizate, iar ca fază mobilă s-a folosit, cu succes, fie amestecul butanol-acid acetic-apă, fie fenol-apă. Pulverizarea cu ninhidrină este procedeul cel mai folosit pentru vizualizarea aminoacizilor din plante , separaţi prin cromatografia pe strat subţire.

În această lucrare se prezintă analiza unor probe de plante medicinale (unele cu arie largă de răspândire în ţara noastră) cuprinzând extracţia, precum şi separarea şi identificarea aminoacizilor liberi prin cromatografia pe strat subţire.

Partea experimentală

Extracţia aminoacizilor liberi

0,5 plantă uscată s-a extras cu 10 mL soluţie acid clorhidric 1%. Extractul conţine atât aminoacizi, cât şi proteine. Pentru îndepărtarea proteinelor se adaugă o soluţie de fosfowolframat de sodiu [$Na_3P(W_3O_{10})_4$], când acestea din urmă precipită. După centrifugare, soluţia, ce conţine aminoacizii liberi, se trece printr-o coloană cu răşină schimbătoare de ioni de tip Amberlite IR 120 H. Coloana se eluează cu 40 mL amoniac 10%. Soluţia obţinută se evaporă la sec pe baie de apă. Pentru operaţiile ulterioare reziduul se reia cu 1 mL izopropanol 30%.

Separarea şi identificarea aminoacizilor liberi prin cromatografie pe strat subţire

Pentru separarea aminoacizilor s-au folosit plăci de sticlă 20x20 cm acoperite cu un strat de celuloză Merck cu grosimea 0,5 mm preparate la Institutul "Raluca Ripan" Cluj-Napoca. Soluţiile standard ale celor 20 aminoacizi esenţiali studiaţi (1 mg/mL) au fost aplicate în acelaşi mod ca şi soluţiile extractelor, cu ajutorul unor micropipete.

Developarea pe o distanţă de 18 cm s-a făcut într-o cameră N nesaturată folosind ca fază mobilă amestecul *n*-butanol-acetonă-acid acetic-apă (35:35:7:23, v/v), preparat de fiecare dată înaintea developării. Având în vedere că s-a recurs la dublă developare, după prima developare plăcile au fost uscate într-un curent de aer cald, după care au fost developate în aceeaşi direcţie şi pe aceeaşi distanţă, folosind acelaşi amestec de solvenţi, la care s-au adăugat, însă, 3 mL soluţie ninhidrină în butanol-acetonă (1:1, v/v) în vederea vizualizării. După a doua developare plăcile au fost uscate mai întâi într-un curent de aer cald, apoi în etuvă la 100-110°C, 10-15 min. Identificarea aminoacizilor în cele şase extracte studiate s-a făcut prin examinare vizuală ţinând cont de poziţia şi culoarea fiecărui aminoacid pe placă.

Rezultate şi discuţii

Aminoacizii şi cele şase plante studiate - castanea vulgaris (castan comestibil), (I); melissa oficinalis (roiniţă), (II); mentha piperita (mentă), (III); spirulina platensis (algă albastră cultivată la Centrul de Cercetări Biologice din Cluj-Napoca), (IV); ocimum basilicum (busuioc), (V); echinacea purpurea (plantă de origine americană cultivată la Centrul de Cercetări Biologice din Cluj-Napoca), (VI) - sunt prezentate în tabelul 1.

De asemenea, în tabelul 1 sunt indicaţi aminoacizii prezenţi în extractele studiate prin: + (intensitate slabă), ++ (intensitate medie) +++ (intensitate ridicată a culorii spotului) şi - (aminoacid lipsă). Examinând figura 1, în care este ilustrată separarea obţinută după a doua developare, se poate observa uşor identificarea sigură a următorilor aminoacizi: valină, izoleucină, leucină, prolină, alanină, asparagină şi acidul glutamic. Din cauza poziţiei şi culorii apropiate pe placă identificarea este nesigură în ceea ce priveşte perechile treonină-alanină, arginină-lisină, acid aspartic-glutamină şi serină - acid aminoacetic. Aceste rezultate vor fi completate în partea a doua a lucrării, în care vor fi prezentate datele obţinute prin cromatografie de gaze.

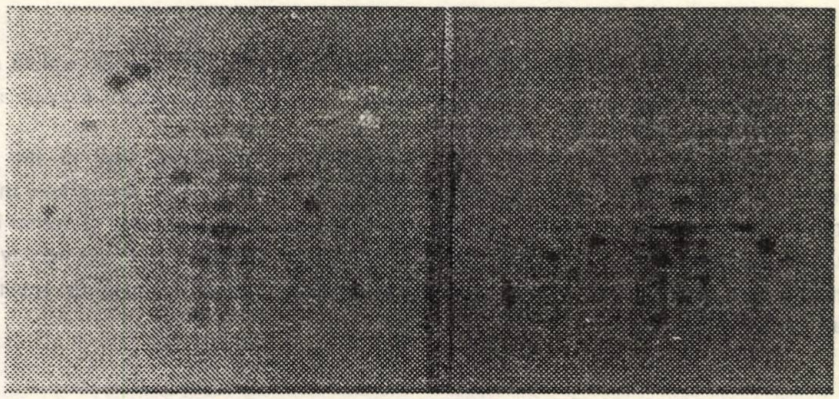


Fig.1. Separarea aminoacizilor liberi din plante pe celuloză (de la stânga la dreapta). Placa 1: treonină, metionină, valină, izoleucină, leucină, I, II, III, IV, V, VI, prolină, alanină, fenilalanină, arginină, triptofan. Placa 2: lizină, tirozină, acid aspartic, asparagină, serină, I,II, III, IV, V,VI, acid glutamic, acid aminoacetic, glutamină, histidină, cisteină

Tabelul 1

PREZENȚA AMINOACIZILOR LIBERI* ÎN CELE ȘASE PLANTE STUDIATE: CASTANEA VULGARIS (I), MELISSA OFFICINALIS (II), MENTHA PIPERITA (III), SPIRULINA PLATENSIS (IV), OCIMUM BASILICUM (V),ECHINACEA PURPUREA (VI)

Nr. crt.	Denumire aminoacid	Plante studiate					
		I	II	III	IV	V	VI
1.	Treonină	+	++	+	+++	+	+
2.	Metionină	-	-	-	+	-	-
3.	Valină	+	++	++	++	++	+
4.	Izoleucină	+	+	+	++	+	+
5.	Leucină	+	+	+	++	+	+
6.	Prolină	+	+++	-	++	++	++
7.	Alanină	+	++	+	+++	+	+
8.	Fenilalanină	-	-	-	-	+	-
9.	Arginină	+	+	+	++	++	+
10.	Triptofan	-	-	+	-	-	-
11.	Lizină	+	+	+	++	++	+
12.	Tirozină	+	+	+	+	+	+
13.	Acid aspartic	+	+	+++	++	++	+
14.	Asparagină	+	+	+++	++	+++	-
15.	Serină	+	+	++	+++	++	-
16.	Acid glutamic	+	+	++	+++	++	-
17.	Acid aminoacetic	+	+	++	+++	++	-
18.	Glutamină	+	+	+++	++	++	+
19.	Histidină	+	+	+++	++	++	+
20.	Cisteină	-	-	-	-	-	-

* (+++) - intensitate ridicată a culorii spotului, (++) - intensitate medie, (+) - intensitate slabă, (-) - aminoacid lipsă

Concluzii

Scopul acestei lucrări este acela de a găsi o metodă de extracție simplă cuplată cu o metodă de separare și identificare eficientă a aminoacizilor liberi din extracte de plante folosite atât în industria farmaceutică, cât mai ales în industria cosmetică.

Pe baza rezultatelor obținute prin cromatografia pe strat subțire, este posibil să se evalueze compoziția calitativă și semicantitativă privind aminoacizii dintr-o serie de șase plante medicinale, unele cu arie largă de răspândire în țara noastră, altele cultivate numai de scurt timp și numai în locuri special amenajate. Cromatografia pe strat subțire oferă unele avantaje semnificative comparativ cu alte metode cromatografice convenționale și anume: este simplă, relativ rapidă, suficient de sensibilă și poate fi folosită fără un tratament special al probei.

Bibliografia

1.MANDAVA,N., Int. Lab., **5**, 1973, p.51
2. MOCANU,S., Plante medicinale legume și fructe în terapeutică, Ed.Medicală, București, 1989
3. ALI,M. și QEDRY,J.S., J.Ind.Chem.Soc., **64**, 1987, p.230
4. KALINKINA,L.G. și NAZARENKO,L.V., Fiziol. Rast., **37**, 1990, p.617; Anal.Abstr., **53**, nr.6, 1991, 6H129
5. De Los Angelos Barcelon, MARIA,J. Chromatogr., **238**, 1982, p.175
6. CHEN.Y.,FU,Y., WANG,G., LI,W. și YANG,G., Yaowu Fenxi Zazhi, **10**, 1990, p.149; Anal.Abstr., **53**, nr.3, 1991, 3F93
7. SAUNDERS,J.A., MORRIS,S. și WYUNE,S.A., Chromatogram, **9**, nr.1, 1988, p.2
8. MORTENSEN,J.V., J.Chromatogr., **209**, nr.1, 1981, p.41
9. TSURUTA,Y., DATE,Y. și KOHASHI,K., J.Chromatogr., **502**, nr.1, 1990, p.178
10. WANG,W. și LIU,H., Fenxi Huaxue, **14**, nr.9, 1986, p.700; Anal. Abstr., **50**, nr.6, 1987, 6D160
11. HE,L., COX,K.A. și DANIELSON,N.A., Anal.Lett., **23**, nr.2, 1990, p.195
12. COHEN,S.A., J.Chromatogr., **512**, 1990, p.283
13. YORK,H., FUNK,W., FISCHER,W. și WIMMER,H., Thin Layer Chromatography, **1a**, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990
14. BHUSMAN,R. și ALI,I., J.Planar Chromatogr., **3**, 1990, p.85

Intrat în redacție : 12 XII 1994

GHEORGHE MITRU
OCTAVIAN CIOBANU
ION SAVU
VIOREL DINESCU
PAUL PUŞCAŞU
MARCEL SONU
TAMARA SAVU

Studii privind identificarea şi dozarea prin chemiluminescenţă a *o*-clorbenzilidenmalononitrilului

C.Z.: 545 : 535. 376

A method for the o-chlorobenzilidene malonitrile identification and dosage, in aqueous solutions by chemoluminiscence, is presented.
The method involves the previous hydrolysis of the analyzed substance, thus getting o-chlorobenzaldehyde and malononitrile.
The malonitrile presence in the 3-amino-phthalhydrazide (luminol) - sodium perborate system, induces a chemoluminiscent emission intensification.
The method sensitivity, 0.1 mg/10 ul, is by about 3 orders of magnitude higher than the one of the colour reactions used in identifying and dosing the o-chlorobenizidine malononitrile hydrolysis products.

o-Clorbenzilidenmalononitrilul este o substanţă stabilă chimic, practic neexistând un reactiv specific de identificare printr-o reacţie de culoare.

Pentru identificare, metodele curente recurg la scinderea hidrolitică a moleculei, urmată de identificarea produşilor rezultaţi (*o*-clorbenzaldehida şi malononitrilul).

Identificarea şi dozarea chimică a *o*-clorobenzaldehidei sau malononitrilului se poate realiza indirect prin identificarea şi dozarea grupelor carbonil sau nitril. Dintre reactivii utilizaţi în reacţiile de culoare pentru produşii de hidroliză ai *o*-clorbenzilidenmalononitrilului se amintesc: cloranilul, 1,4-benzochinona, 1,4-naftochinona, 1,2-naftochinona, 1,2-naftochinon-4-sulfonatul de sodiu, acid tiobarbituric, *m*-dinitrobenzen, care au pragul de sensibilitate între 0,2 şi 10 μg/ml. Literatura menţionează [1,2] posibilitatea dozării indirecte a *o*-clorbenzilidenmalononitrilului printr-o metodă chemiluminescentă (CL), care implică malononitrilul rezultat din hidroliză.

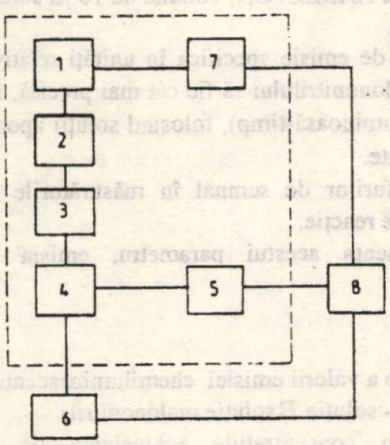


Fig.1. Schema bloc a aparatului pentru măsurarea chemiluminescenţei
1 - vas reacţie; *2* - ghid optic; *3* - obturato;, *4* - fotomultiplicator; *5* - sursa de înaltă tensiune; *6* - instrument de măsură; *7* - sistem de agitare a amestecului de reacţie; *8* - bloc de alimentare

Dr.ing. GHEORGHE MITRU, Rompiro RA; dr.ing.OCTIVIAN CIOBANU, ing.ION SAVU, ing. VIOREL DINESCU, ing.PAUL PUŞCAŞU, fiz.MARCEL SONU, chim.TAMARA SAVU, Ministerul Apărării Naţionale

Lucrarea şi-a propus studierea sistemului chemiluminescent: 3-aminoftalhidrazidă (luminol), peroxid de hidrogen(H_2O_2), malononitril, pe baza hidrolizei *o*-clorbenzilidenmalononitrilului şi a variaţiei intensităţii lumioase cu concentraţia de malononitril, ca urmare a reacţiei chemiluminescente. Reacţia chemiluminescentă utilizată este de circa 3 ordine de mărime mai sensibilă decât reacţiile de culoare folosite în mod curent pentru identificarea produşilor de hidroliză ai *o*-clorbenzilidenmalononitrilului. Măsurarea intensităţii luminoase se face cu ajutorul unui aparat conceput şi realizat de autori, prezentat în figura 1.

Partea experimentală

În vasul de reacţie(1), confecţionat din sticlă reactanţii se introduc cu ajutorul ustensilelor obişnuite de laborator.

Emisia chemiluminescentă traversează ghidul optic (2) şi prin obturatorul (3) ajunge pe catodul fotomultiplicatorului (4) care realizează conversia foton-energie electrică. Alimentarea fotomultiplicatorului se realizează de la sursa de înaltă tensiune (5). Semnalul electric este măsurat de un instrument sensibil (6), gradat în nA.

Aparatul mai este prevăzut cu un sistem original de agitare(7) a amestecului de reacţie.

Alimentarea cu energie electrică este asigurată de blocul de alimentare(8), care generează toate tensiunile necesare funcţionării aparatului. Blocurile (1,2,3,4,5) sunt dispuse într-o carcasă etanşă, de culoare neagră, care asigură protecţia fotomultiplicatorului la acţiunea radiaţiilor luminoase incidentale.

Reactivii utilizaţi în metoda chemiluminescentă de identificare şi dozare a *o*-clorbenzilidenmalononitrilului sunt:

- soluţia *A*: - 3 - aminoftalhidrazida (luminol) - 5.10^{-3} M
  - fosfat trisodic (Na_3PO_4) - $2.5.10^{-2}$ M
  - acid etilen diaminotetraacetic (EDTA) - 2.10^{-4} M
- soluţia *B*: - perborat de sodiu - 0,1 M

Soluţia *A* are o stabilitate foarte bună, în timp ce soluţia *B* poate fi utilizată numai în curs de câteva zile, cu condiţia păstrării în frigider.

Lucrările experimentale au demonstrat necesitatea utilizării soluţiilor de reactivi proaspăt preparate (îndeosebi soluţia *B*) în scopul realizării unei bune reproductibilităţi a rezultatelor.

Pentru prepararea soluţiilor s-a folosit apă bidistilată. Hidroliza *o*-clorbenzilidenmalononitrilului are loc în medii neutre, bazice, fiind influenţată de temperatură şi timp.

De exemplu, la 25°C timpul de hidroliză este de aproximtiv 14 h.

Atunci când reultatul analizei nu se vrea în timp scurt, este de preferat hidroliza în mediu neutru, datorită liniarităţii şi reproductibilităţii curbei semnal-timp.

În mediu bazic hidroliza este accelerată, însă datorită avansării rapide a procesului de hidroliză se formează acid malonic şi amoniac, care nu prezintă chemiluminescenţă în sistemul luminol - peroxid de hidrogen.

Amestecurile folosite la determinările emisiilor chemiluminescente au fost constituite din 2 ml. soluţie *A*, 0,1 ml soluţie *B*, la care s-au adăugat, cu o microseringă HAMILTON, volume de 10 µl soluţie de *o*-clorbenzilidenmalononitril hidrolizat, de concentraţii diferite.

Intensitatea chemiluminescenţei s-a exprimat sub formă de emisie specifică în unităţi relative, Pentru ca determinarea chemiluminescentă a *o*-clorbenzilidenmalononitrilului să fie cât mai precisă, s-a procedat, în prealabil, la ridicarea unor curbe etalon(intensitate luminoasă-timp), folosind soluţii apoase malononitril(produs de hidroliză) de diferite concentraţii echivalente.

Experienţele desfăşurate au demonstrat că apariţia vârfurilor de semnal în măsurătorile de chemiluminescenţă depinde şi de viteza de agitare a amestecului de reacţie.

Din acest motiv, pentru a menţine constantă influenţa acestui parametru, emisia de chemiluminescenţă s-a înregistrat în condiţii identice de agitare.

Rezultate şi discuţii

Sunt prezentate curbele etalon obţinute la măsurarea în timp a valorii emisiei chemiluminescente a sistemului : luminol-peroxid de hidrogen - malononitril (soluţie *A* - soluţie *B* soluţie malononitril)

Concentraţiile de malononitril s-au realizat pentru concentraţiile echivalente de *o*-clorbenzilidenmalononitril, calculate teoretic (fig.2).

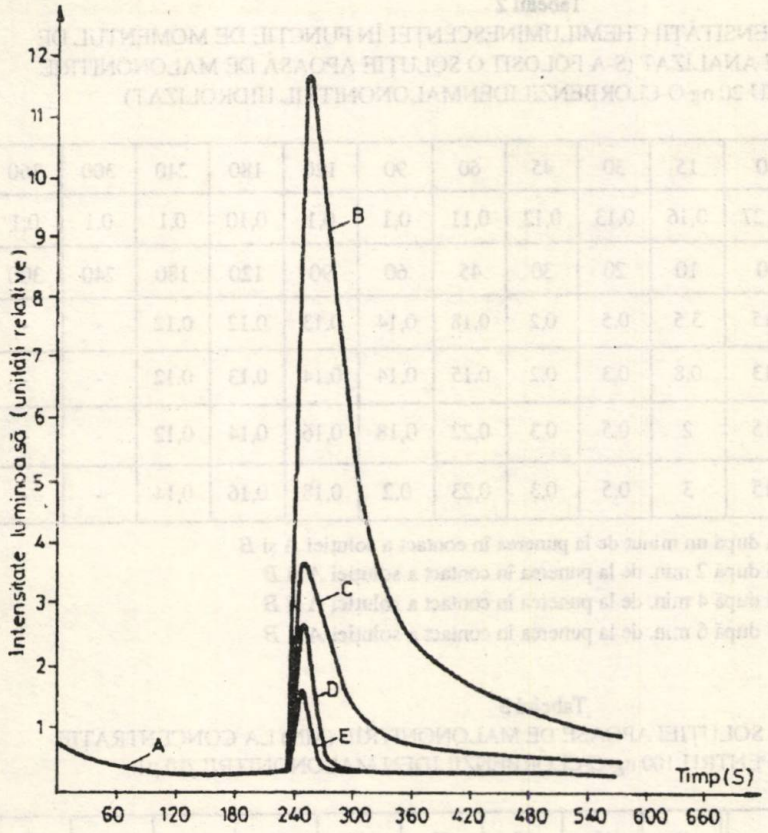


Fig.2. Variația în timp a emisiei chemiluminescente (CL) pentru sistemul : luminol (sol.A) - H_2O_2(sol.B) - malononitril (MN): *A* - fond luminos (*A+B*); *B* -emisie *CL*(*A+B*+MN) - *C* -100 ng/ 10 µl; *C* - emisie *CL*(*A+B*+MN) - *C* -10 ng/ 10 µl; *D* -emisie *CL*(*A+B*+MN) - *C* - 1 ng/ 10 µl; *E* - emisie *CL*(*A+B*+MB) - *C* - 0,1 ng/ 10 µl;

Tabelul 1

VARIAȚIA ÎN TIMP A INTENSITĂȚII *CL* A SISTEMULUI : LUMINOL - H_2O_2 - MALONONITRIL (MN) ÎN FUNCȚIE DE PROVENIENȚA APEI DE SOLUBILIZARE A MN

Timp, s	0	15	30	45	60	90	120	180	240
A+B, unități relative	0,72	0,55	0,44	0,38	0,34	0,30	0,37	0,25	0,25
Timp, s	0	10	20	30	45	60	90	120	180
A+B+MN, unități relative[1)]	9	7,5	6,3	5,5	4,4	3,3	2,2	1,4	1,2
A+B+MN, unități relative[2)]	9	6,8	5,8	4,5	4	3,2	2,4	2,2	1,8

1) - MN solubilizat în apă bidistilată

2) - MN solubilizat în apă de canal

Din analiza curbelor etalon rezultă că, prin metoda de determinare chemiluminescentă a *o*-clorbenzilidenmalononitrilului din soluții apoase, se obțin rezultate bune (decelabile) până la valori ale concentrației de 0,1 ng/10 µl probă.

Având în vedere faptul că o contaminare a mediului cu *o*-clorbenzilidenmalononitril va duce la existența în probele de analizat a ionilor interferenți, ce se găsesc în apa obișnuită, s-au executat determinări de CL folosindu-se, pentru solubilizarea malononitrilului, apă de canal.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

Diferențele foarte mici între valorile intensității chemiluminescentei obținute în cele două situații au dus la concluzia că influența ionilor din apa obișnuită asupra măsurătorilor este nesemnificativă din următoarele motive:

- volumul probei de analizat (10µl) este foarte mic comparativ cu volumul soluțiilor de reactivi *A* (2 ml) și *B* (0,1 ml), deci concentrația de ioni interferenți este extrem de mică:

- EDTA - folosit la prepararea reactivului A asigură complexarea urmelor de ioni metalici ce ar putea perturba măsurătoarea de CL.

Tabelul 2

VARIAȚIA ÎN TIMP A INTENSITĂȚII CHEMILUMINESCENȚEI ÎN FUNCȚIE DE MOMENTUL DE INJECTARE A PROBEI DE ANALIZAT (S-A FOLOSIT O SOLUȚIE APOASĂ DE MALONONITRIL ECHIVALENTĂ CU 20 ng O-CLORBENZILIDENMALONONITRIL HIDROLIZAT)

Timp, s	0	15	30	45	60	90	120	180	240	300	360
A+B, unități relative	0,27	0,16	0,13	0,12	0,11	0,1	0,1	0,10	0,1	0,1	0,1
Timp, s	0	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300
A+B+MN, unități relative[1)]	15	3,5	0,5	0,2	0,18	0,14	0,13	0,12	0,12	-	-
A+B+MN, unități relative[2)]	13	0,8	0,3	0,2	0,15	0,14	0,14	0,13	0,12	-	-
A+B+MN, unități relative[3)]	15	2	0,5	0,3	0,22	0,18	0,16	0,14	0,12	-	-
A+B+MN, unități relative[4)]	15	3	0,5	0,3	0,23	0,2	0,18	0,16	0,14	-	-

1) Probă de MN injectată după un minut de la punerea în contact a soluției *A* și *B*
2) Probă de MN injectată după 2 min. de la punerea în contact a soluției *A* și *B*
3) Probă de MN injectată după 4 min. de la punerea în contact a soluției *A* și *B*
4) Probă de MN injectată după 6 min. de la punerea în contact a soluției *A* și *B*

Tabelul 3

CHEMILUMINESCENȚA SOLUȚIEI APOASE DE MALONONITRIL (MN) LA CONCENTRAȚIE ECHIVALENTĂ PENTRU 100 ng *O*-CLORBENZILIDEN MALONONITRIL/10 µl

Timp, s	0	15	30	45	60	90	120	180	240
A + *B*, unități relative	3,6	3,2	3,0	3,0	2,9	2,8	2,8	2,8	2,8
Timp, s	0	10	20	30	45	50	90	120	180
A + *B*+ MN, unități relative	8,8	8,4	6,6	5,6	4,6	3,8	3,3	3,0	2,8

Tabelul 4

CHEMILUMINESCENȚA SOLUȚIEI APOASE DE MALONONITRIL ȘI *O*-CLORBENZALDEHIDĂ (CB) LA CONCENTRAȚII ECHIVALENTE PENTRU 100 ng *O*-CLORBENZILIDEN MALONONITRIL/10 µl

Timp, s	0	15	30	45	60	90	120	180	240
A + *B*, unități relative	3,6	3,5	3,4	3,4	3,3	2,9	2,9	2,9	2,9
Timp, s	0	10	20	30	45	60	90	120	180
A+B+MN+CB, unități relative	9	8	6,3	5,2	4,3	3,7	3,0	2,9	2,8

Pentru stabilirea unei tehnici de lucru optime s-a procedat la determinarea momentului de injectare în amestecul de reactivi (*A+B*) a probei de *o*-clorbenziliden malononitril hidrolizat, respectiv de malononitril.

Rezultatele prezentate în tabelul 2 au valori apropiate, ceea ce demonstrează că, variația momentului de injectare a probei de analizat nu a produs modificări majore asupra valorilor intensității chemiluminescenței.

Se apreciază totuși că momentul optim de punere în contact a sistemului de reactivi cu proba de analizat este de 4 min., după punerea în contact a reactivilor A și B, din următoarele considerente:

- fondul luminos este aproape constant;
- valoarea intensității fondului luminos la acest moment (4 min.) permite determinarea concentrației foarte mici de *o*-clorbenzilidenmalononitril hidrolizat (de ordinul nanogramelor).

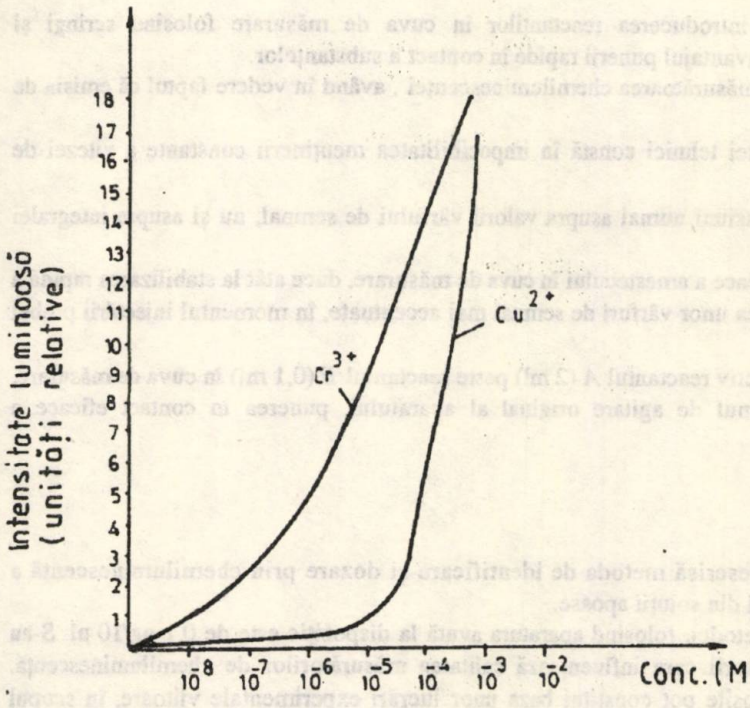


Fig.3. Variația intensității luminoase cu concentrația ionilor metalici (Cu^{2+}, Cr^{3+}) (Volumul probei injectate - 10µl)

Intensitatea fondului luminos depinde însă și de alți factori cum ar fi : puritatea reactivilor, vechimea soluțiilor, etanșeitatea aparatului de măsură etc.

Având în vedere că la hidroliza *o*-clorbenzilidenmalononitrilului se produce și *o*-clorbenzaldehidă s-au efectuat teste privind influența prezenței acesteia asupra măsurătorilor de *CL*.

Rezultatele determinărilor sunt prezentate în tabelele 3 și 4.

Comparând rezultatele prezentate în tabelele 3 și 4 se poate concluziona că prezența *o*-clorbenzaldehidei în mediul de reacție chemiluminescent nu influențează mersul reacțiilor și deci valoarea intensității luminoase emise.

Reacția luminolului cu H_2O_2 este catalizată de către ionii metalelor tranziționale prezente în soluție cu emisie de chemiluminescență.

În acest mod se pot determina Cu^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Pb^{2+},Ni^{2+} etc.

S-au efectuat determinări privind prezența ionilor de Cu^{2+} și Cr^{3+}, în condițiile metodei de analiză chemiluminescentă a *o*-clorbenzilidenmalononitrilului.

Semnalele de chemiluminescență, care apar în sistemul luminol -H_2O_2 la diferite concentrații ale ionilor metalici (Cu^{2+}, Cr^{3+}) , sunt prezentate în figura 3.

Curbele din figura 3 s-au trasat pe baza vârfurilor de semnal obținute la injectarea în mediul de reacție luminol-H_2O_2 a unor soluții de concentrații diferite de ioni metalici.

Se apreciază că prezența în proba de analizat a concentrațiilor de Cu^{2+} și Cr^{3+} mai mici de 10^{-5} M, respectiv 10^{-8} M, nu influențează determinarea *o*-clorbenzilidenmalononitrilului.

Lucrările practice de determinare a o -clorbenzilidenmalononitrilului în soluții apoase au scos în evidență o serie de factori ce influențează calitatea măsurătorilor.

Calitatea reactivilor și vechimea soluțiilor preparate influențează valorile chemiluminescenței. S-a observat că valoarea fondului luminos pentru amestecul perborat-lumenol a fost de circa 8-10 ori mai mare decât situația folosirii unei soluții vechi de luminol (câteva luni de păstrare).

Această comportare devine importantă în momentul măsurării dozelor mici de o-clorbenzilidenmalononitril la care valoarea intensității chemiluminescenței nu diferă mult de valoarea fondului luminos. Deși soluția de luminol se poate păstra timp de 1 an, cea de perborat circa o săptămână (în frigider) iar cea de malononitril câteva zile, pentru evitarea erorilor de măsurare se recomandă folosirea soluțiilor proaspăt preparate la începutul fiecărei serii de determinări.

Cu soluțiile nou preparate se trasează curbele etalon, după care se poate trece la determinarea propriu-zisă a *o*-clorbenzilidenmalononitrilului.

Modul de punere în contact a componentelor sistemului chemiluminescent și calitatea agitării constituie alți factori ce determină calitatea măsurătorii.

Modalitatea aleasă pentu introducerea reactanţilor în cuva de măsurare folosind seringi şi microseringi de injectare prezintă avantajul punerii rapide în contact a substanţelor.

Se favorizează în acest fel măsurătoarea chemiluminescenţei , având în vedere faptul că emisia de lumină nu este de lungă durată.

Dezavantajul folosirii acestei tehnici constă în imposibilitatea menţinerii constante a vitezei de injectare.

Această situaţie are repercusiuni numai asupra valorii vârfului de semnal, nu şi asupra integralei curbei intensitate/timp.

S-a observat că agitarea eficace a amestecului în cuva de măsurare, duce atât la stabilizarea rapidă a fondului luminos, cât şi la obţinerea unor vârfuri de semnal mai accentuate, în momentul injectării probei de analizat.

Ordinea de adăugare, respectiv reactantul *A* (2 ml) peste reactantul *B* (0,1 ml) în cuva de măsurare, a determinat, împreună cu sistemul de agitare original al aparatului, punerea în contact eficace a componentelor.

Concluzii

În prezenta lucrare este descrisă metoda de identificare şi dozare prin chemiluminescenţă a *o*-clorbenzilidenmalononitrilului din soluţii apoase.

Limita de sensibilitate a metodei, folosind aparatura avută la dispoziţie este de 0,1 ng/10 ul. S-au stabilit condiţiile de lucru şi factorii care influenţează calitatea măsurătorilor de chemiluminescenţă. Aparatura şi tehnica de lucru folosite pot constitui baza unor lucrări experimentale viitoare, în scopul determinării chemiluminescente a aerosolilor de o-clorbenzilidenmalononitril.

Bibliografie

1. PATAI,S. şi RAPPOPORT,Z., J.Chem. Soc., ian-feb.1962, part. II, p. 383
2. FRITSCHE,U., Fresenius Z.And.Chem,.**302**, nr.2, 1980, p. 119

Intrat în redacţie : 12 XII 1994

OLGA IULIAN
MARIA ILIUȚĂ
LIGIA HAMPLEA
GHEORGHE LINTEȘ

Curbe de etalonare indice de refracție-compoziție pentru amestecuri lichide omogene apă - component organic

C.Z.: 541. 123. 2

Calibration curves and functions of regression refraction index-composition for the binary mixtures dioxane-water, dimethylsulphoxide - water, dioxane - dimethylsulphoxide and for corresponding ternary system are presented.

Analiza amestecurilor binare, ternare și în general multicomponente apă-component organic este o problemă frecvent întâlnită în diverse donenii de cercetare teoretică și practică a acestora. Studiul echilibrelor de fază ale amestecurilor implică cunoașterea cel puțin a compoziției unei faze. De exemplu în cazul echilibrelor 1-v, determinarea compoziției fazelor (sau cel puțin a fazei lichide) permite obținerea unor date experimentale corecte de dependență presiune-temperatură-compoziție.

În principiu, orice proprietate a fazei lichide poate fi luată în considerație ca bază de experimentare, cu condiția ca sensibilitatea variației acestei proprietăți la modificarea compoziției să permită extrapolarea precisă a compoziției fazelor în echilibru. Juravlev [1] a găsit că o proprietate a amestecurilor, care corespunde acestui scop, este indicele de refracție. Astfel metoda refractometrică a fost aplicată în studiul a numeroase sisteme cu rezultate satisfăcătoare [2,3].

Folosind această metodă, în lucrare se prezintă curbele de etalonare proprietate-compoziție obținute pentru sistemele binare dioxan-apă, dimetilsulfoxid-apă, dioxan-dimetilsulfoxid și pentru sistemul ternar dioxan-dimetilsulfoxid-apă. Rezultatele experimentale sunt corelate prin metode regresie polinomială. Aceste corelări sunt prezentate atât pentru evaluarea calității datelor experimentale, cât și pentru eventualitatea folosirii lor pentru baze de date computerizate [4].

Partea experimentală

Substanțele folosite au fost purificate prin distilare. Dioxanul a fost distilat la temperatura de 101,2°C, dimetilsulfoxidul la temperatura de 65,5°C în condiții de 6-7 mm Hg și apa a fost bidistilată. S-a realizat o puritate a substanțelor de peste 99% (procente masă).

Prepararea amestecurilor necesare obținerii curbelor de etalonare s-a făcut volumetric, după ce în prealabil s-au făcut încercări de preparare prin cântărire. Deoarece nu s-au sesizat diferențe importante privind precizia celor două moduri de preparare, s-a optat pentru metoda volumetrică. Precizia de preparare a amestecurilor a fost de ± 0,005 pentru fracția molară.

Măsurătoarea indicelui de refracție s-a efectuat cu un refractometru Abbé în condiții de termostatare, cu o precizie de măsurare a temperaturii de ± 0,1 K.

Rezultatei și discuții

Curbe de etalonare pentru sistemele binare

Variația indicelui de refracție (n) cu compoziția amestecului (x) este liniară sau neliniară în condiții determinate de temperatură și presiune. Datele experimentale n-X se pot reprezenta prin curbe de etalonare exprimate grafic sau analitic, prin funcții de regresie.

Prof.OLGA IULIAN, MARIA ILIUȚĂ,LIGIA HAMPLEA, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială; ing.GHEORGHE LINTEȘ, Universitate București, Facultatea de Chimie

Tabelul 1

COEFICIENȚII DE REGRESIE POLINOMIALĂ INDICE DE REFRACȚIE-COMPOZIȚIE PENTRU SISTEMELE BINARE DIOXAN-APĂ, DIMETILSULFOXID-APĂ, DIOXAN-DIMETILSULFOXID, LA $t = 25°C$

Sistemul	Coeficienții de regresie						Varianța, σ_n^2
	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	
Dioxan (1)-apă (2)	1,3331	0,4462	-1,2163	1,8891	-1,5080	0,0477	$1,1121.10^{-6}$
DMSO (1)-apă (2)	1,3326	0,5520	-0,9697	0,8507	-0,2891	-	$3,213.10^{-6}$
Dioxan (1) DMSO (2)	1,4762	-0,0635	0,0069	-	-	-	$6,912.10^{-7}$

În cazul sistemelor binare propuse s-au ales ca funcții de regresie, funcțiile polinomiale de tipul :

$$n_D^{25} = \sum_{i=0}^{m} a_i X_1^i$$

în care :

n_D^{25} reprezintă indicele de refracție;

a_i - coeficienții de regresie polinomială;

X_1 - fracția molară a componentului 1 ;

m - gradul polinomului.

Rezultatele experimentale pentru cele trei sisteme binare la $t = 25°C$ sunt prezentate în tabelul 1. Valorile variantei în toate cazurile arată o bună reprezentare a datelor experimentale prin funcțiile de regresie obținute.

Curba de etalonare a sistemului ternar

Curba de etalonare n - X_1 - X_2 pentru sistemul ternar poate fi reprezentată printr-un model spațial tridimensional sau mai practic, în plan bidimensional. Reprezentarea bidimensională redă dependența proprietate-compoziție într-o formă utilă pentru determinarea compoziției amestecului.

În figura 1 este prezentat modelul spațial n_D^{25}- X_1 - X_2 pentru sistemul ternar apă(1)-dioxan(2)-dimetilsulfoxid(3). În planul triunghiului de bază (echilateral) sunt fixați parametri de concentrație, iar în planul vertical indicele de refracție.

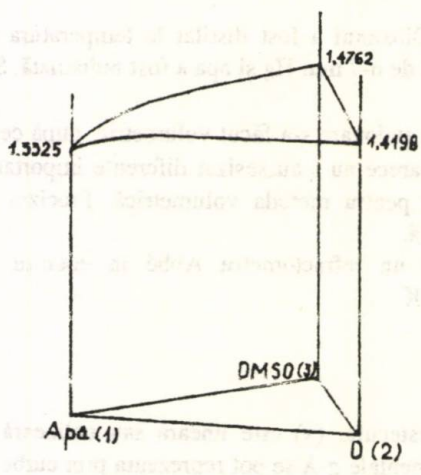


Fig.1. Modelul spațial n_D^{25}- X_1 - X_2 al sistemului ternar apă (*1*) - dioxan (*2*)- dimetilsulfoxid (*3*)

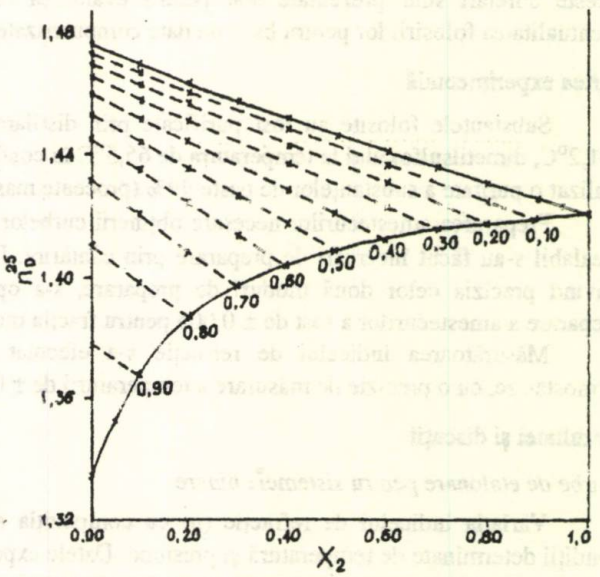


Fig.2. Variația indicelui de refracție a amestecului ternar apă (*1*) - dioxan (*2*) - dimetilsulfoxid (*3*) cu compoziția (X_2) la valori constante ale fracției molare X_1 : $X_1 = 0,1; 0,2; .....0,9$

Fețele laterale ale prismei formate conțin diagramele n-X_i ale sistemelor binare apă-dioxan, apă-DMSO, dioxan-DMSO, diagrama spațială corespunde de fapt unui sistem dublu de reprezentare: fiecăru punct din diagrama de compoziție îi corespunde un punct din diagrama indicelui de refracție. Deoarece între substanțele din amestec nu se formează combinații chimice, indicele de refracție variază continuu cu compoziția.

Pentru a pune în evidență variația indicelui de refracție cu compoziția, diagrama spațială este secționată izotonic la X_1 = constant. Secțiunile izotonice sunt proiectate ortogonal pe suprafața n_D^{25} - X_2 - X_3 -n_D^{25} (3).

Rezultă curbele de variație n-X_2 la diferite valori constante ale lui X_1 prezentate în figura 2.

Compoziția unui amestec ternar se poate obține determinând pentru fiecare probă indicele de refracție al amestecului și compoziția unuia dintre cei trei componenți, care poate fi de preferință apa în cazul amestecurilor apă-component organic.

Metoda refractometrică de determinare a compoziției a fost utilizată în studiul experimental a echilibrului lichid-vapori în sistemele binare și ternar menționate [5-7]. În paralel s-au efectuat determinări cromatografice ale probelor față de care s-au obținut diferențe de maxim ± 1%.

Concluzii

Folosind metoda refractometrică s-au obținut curbele de etalonare indice de refracție-compoziție pentru amestecurile binare apă-dioxan, apă-dimetilsulfoxid, dioxan-dimetilsulfoxid și pentru amestecu ternar apă-dioxan-dimetilsulfoxid.

Bibliografie

1.JURAVLEV,E.F., IURKEVICI,R.V. și RAZKAZOVA,N.A., Izv.V.U.Z.Khim.i Khim.Tekhnol., **17**, 1974, p.1123
2. FRANCESCONI,R., COMELLI,F., MONTEFUSCO,L. și TREVISSOI,C., Can.J. of. Chem.Eng., **56**, 1978, p.364
3. PETROV,D.A., Troinîe sistemî, Acad.Nauk. SSSR, Moscova, 1953
4. GLÛCK,A., Metode matematice în industria chimică, Ed.Tehnică București, 1971
5. IULIAN,O., LANDAUER,O., MATEESCU,C. și GEANĂ,O., Rev. Roum. Chim., **34**, nr.5, 1989, p.1209
6. LANDAUER,O., IULIAN,O., MATEESCU,C. și GEANĂ,D., Rev. Roum. Chim., **34**, nr.7, 1989, p.1523
7. IULIAN,O., LANDAUER,O. și GEANĂ,D., Rev. Roum. Chim., **37**, nr.5, 1992, sub tipar

Intrat în redacție : 16 VII 1992

CONSTANTIN PĂTROESCU
MIHAELA BĂNICERU
ALEXANDRU POPESCU
MARIA PLENICEANU

Separarea compușilor din acetatul de etil prin GLC utilizând amestecuri binare de faze staționare

C.Z.: 661. 8. 712 : 544. 844

The compounds identified in ethyl acetate which was obtained by Tiscenko reaction approach-homogeneous catalysis with aluminium ethoxide-are: acetaldehyde, ethyl vinyl ether, acetone, methyl acetate, ethanol, diethyl acetat, crotonaldehyde, isobutyl acetate, butyl acetate, paraldehyde.
The compounds identification was achieved by GC - MS coupling.
The separation was accomplished using four columns packed with: 25% w/w Carbowax 20M, UCON 50 HB-2000, Hallcomid M 18, Squalane on 100/120 mesh Chromosorb W. As some pairs of compounds overlapped: acetone and methyl acetate, ethyl vinyl ether and acetaldehyde, diethyl acetal and ethyl acetate, (Carbowax 20M): acetone and methyl acetate, ethanol and ethyl acetate (Hallcomid M 18), acetone and methyl acetate (Ucon 50 HB-2000); isobutylacetate and paraldehyde(Squalane), we propose the use of binary mixtures of these liquid stationary phases in window analysis method
The best separation was obtained with UCON 50 HB-2000 + Squalane at 100°C ($W_{Squalane}$ = 25,5%).

În acetatul de etil obținut din acetaldehidă prin metoda Tiscenko (cataliză omogenă cu etoxid de aluminiu) au fost identificați următorii compuși: acetaldehidă, etilvinileter, acetonă, acetat de metil, etanol, dietilacetat, crotonaldehidă, acetat de izobutil, acetat de butil, paracetaldehidă.

Pentru separarea compușilor din acetat de etil s-au folosit următoarele faze staționare lichide: Carbowax 20M, UCON 50HB-2000, Hallcomid M 18, Squalane, depuse pe Chromosorb W AW în proporție de 25 : 75 procente de masă.

Pe coloanele cu aceste faze staționare au apărut următoarele suprapuneri: acetona cu acetatul de metil, etilvinileterul cu acetaldehida și dietilacetatul cu acetatul de etil (Carbowax 20M); acetona cu acetatul de metil, etanolul cu acetatul de etil (Hallcomid M 18); acetonă cu acetat metil(UCON 50 HB-2000); acetat de izobutil și paracetaldehidă (Squalane).

În această situație, în acest studiu s-a recurs la amestecuri binare de faze lichide staționare utilizând metoda graficelor fereastră (Window analysis) elaborată de J.H.Purnell și colaboratorii [1-6].

Această metodă se bazează pe relația:

$$K_{R_{(AB)}} = \varnothing_A K^0_{R_{(A)}} + \varnothing_B K^0_{R_{(B)}} \qquad (1)$$

care descrie comportamentul de reținere a compușilor pe un amestec de două faze staționare în cromatografie gaz-lichid. $K_{R_{(AB)}}$ este coeficientul cromatografic de repartiție a solutului pe amestecul de faze staționare (A+B); $\varnothing_A$, $\varnothing_B$ sunt fracțiile de volum corespunzătoare celor două faze; $K^0_{R_{(A)}}$ și $K^0_{R_{(B)}}$ sunt coeficienții de repartiție a solutului pe cele două faze pure.

Chim. MIHAELA BĂNICERU, Universitatea din Craiova, Facultatea de Științe, prof.dr.chim. CONSTANTIN PĂTROESCU, prof.dr.chim.ALEXANDRU POPESCU și conf.dr.chim. MARIA PLENICEANU, Universitatea București.Facultatea de Chimie

Ecuația(1) este valabilă când se lucrează în regim izoterm. Selectivitatea, α a doi soluți 1 și 2, este dată de relația:

$$\alpha_{2,1} = \frac{K_{R_2}}{K_{R_1}} = \frac{\varnothing_A \Delta K^0_{R_2} + K^0_{R_{(B)2}}}{\varnothing_A \Delta K^0_{R_1} + K^0_{R_{(B)1}}} \quad (2)$$

unde $\Delta K^0_R = K^0_{R_{(A)}} - K^0_{R_{(B)}}$ (3)

Deoarece coeficienții de repartiție K, sunt greu accesibili, aceștia se înlocuiesc cu volumele de reținere specifice, V_g^0.

Știind că:

$$\varnothing_i \rho_i^0 = W_i \quad (4)$$

$$V_g^0(i) = \frac{K_R(i)}{\rho_i^0} \quad (5)$$

ecuația (1) devine:

$$V_{g_{(AB)}} = W_A \Delta V^0_g + V^0_{g_{(B)}} \quad (6)$$

unde : $V_{g_{(AB)}}$ este volumul de reținere specific a solutului pe amestecul binar de faze $A+B$;

W_A - procentul de masă al fazei A în sistemul $A+B$;

ρ_i^0 - densitatea fazei staționare pure;

0 - se referă la faza pură.

$$\Delta V^0_g = V^0_{g_{(A)}} - V^0_{g_{(B)}} \quad (7)$$

știind că : $W_A + W_B = 1$ (8)

se poate scrie:

$$V_{g_{(AB)}} = W_B (V^0_{g_{(B)}} - V^0_{g_{(A)}}) + V^0_{g_{(A)}} \quad (9)$$

Cunoscând volumele de reținere ale comușilor pe faze pure se poate căuta o combinație de faze pentru o separare optimă.

Volumele de reținere ale compușilor din acetatul de etil sunt prezentate în tabelul 1 [7].

Graficul dependenței lui $V_{g_{(AB)}}$ de W_B reprezintă drepte care au extremitățile $V^0_{g_{(A)}}$ și $V^0_{g_{(B)}}$.

Intersecțiile acestor drepte indică combinațiile de faze pentru care există suprapuneri ($\alpha = 1$).

Pornind de la acest grafic se trasează diagrama fereastră prin reprezentarea selectivității α în funcție de W_B. Această diagramă are forma unor triunghiuri ale căror vârfuri pe abscisă corespund intersecțiilor dreptelor din graficul $V_{g_{(AB)}} = f(W)$ (α=1).

Întrucât diagrama fereastră reprezintă drepte de α_{minim} pentru orice valoare a lui W_B, este evident că, pentru o separare optimă, se alege W_B corespunzător celei mai mari valori ale α_{minim}, dar nu mai mică de 1,1.

Având valoarea α pentru o separare optimă se poate calcula lungimea necesară de coloană știind că numărul de talere necesar pentru separarea perechii critice, cu o rezoluție de 1 este:

$$N_{necesar} = 16 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2 \left(\frac{k' + 1}{k'}\right)^2 \quad (10)$$

unde :

k' este factorul de capacitate.

Tabelul 1

VOLUME DE REȚINERE SPECIFICE ALE COMPUȘILOR STUDIAȚI, V_g^0 $cm^3 \cdot g^{-1}$

Nr. crt.	Compuși	Faze staționare					
		Carbowax 20M	Hallcomid M 18		UCON 50 HB-2000		Squalane
		120°C	100°C	120°C	100°C	120°C	100°C
1.	acetaldehidă	5,2	8,8	6,1	6,6	4,9	3,2
2.	etilvinileter	4,9	16,8	11,2	9,1	6,4	12,2
3.	acetonă	10,9	21,5	14,2	17,4	10,8	8,3
4.	acetat de metil	11,4	20,9	13,6	18,9	11,4	11,1
5.	etanol	16,9	42,8	23,6	28,1	15,5	5,8
6.	dietilacetat	16	83,5	48,4	44,6	24,9	67,8
7.	crotonaldehida	40	94,1	54,3	70	39,2	32,7
8.	acetat de izobutil	31,9	129	72	82,3	43,9	84,7
9.	acetat de butil	44,1	178	96,5	116	60,8	114
10.	paracetaldehidă	45,6	153	83,2	105	55,2	91,7
11.	acetat de etil	15,6	38,8	23,7	30,6	17,9	22,2

Deoarece k' pentru compuși ușori este mai mare de 20, relația (10) se poate aproxima:

$$N_{necesar} = 16 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2 \qquad (11)$$

Astfel lungimea necesară de coloană este:

$$L_{necesar} = N_{necesar} \cdot H \qquad (12)$$

unde H este înălțimea talerului teoretic pe coloana cu una din fazele pure, considerată a fi egală cu cea corespunzătoare amestecului binar de faze.

Această metodă indică ordinea de eluție a compușilor.

Partea experimentală

S-a lucrat pe un gaz-cromatograf Fractovap 2450, Carlo Erba, prevăzut cu detector de ionizare în flacără.

Cele patru lichide staționare au fost depuse în proporție de 25 : 75 pe Chromosorb W-AW, 100-120 mesh. Dimensiunile coloanelor au fost: 3,5 m x 2mm. Temperaturile coloanelor au fost: 120°C la Carbowax 20M, 100°C și 120°C la Hallcomid M 18, 100°C la Squalane și 100°C și 120°C la UCON 50 HB-2000.

Datele din tabelul 1 au fost prelucrate pe un calculator IBM PC. Programul pentru realizarea diagramelor fereastră a fost realizat în limbaj "BORLANDS $^{++}$".

Rezultate și discuții

Figurile 1,3,5, și 7 reprezintă volumele de reținere pe următoarele combinații de faze lichide staționare, pentru valori W ale fazelor notate cu B:

1) UCON 50- HB -2000 (A) + Hallcomid M 18 (B) la 120°C;

3) Carbowax 20M (A) +Hallcomid M 18 (B) la 120°C;

5) Squalane (A) + Hallcomid M 18 (B) la 100°C;

7) UCON 50- HB -2000 (A) + Squalane (B) la 100°C.

În figurile 2,4,6,8 sunt reprezentate diagramele fereastră corespunzătoare celor patru combinații de faze.

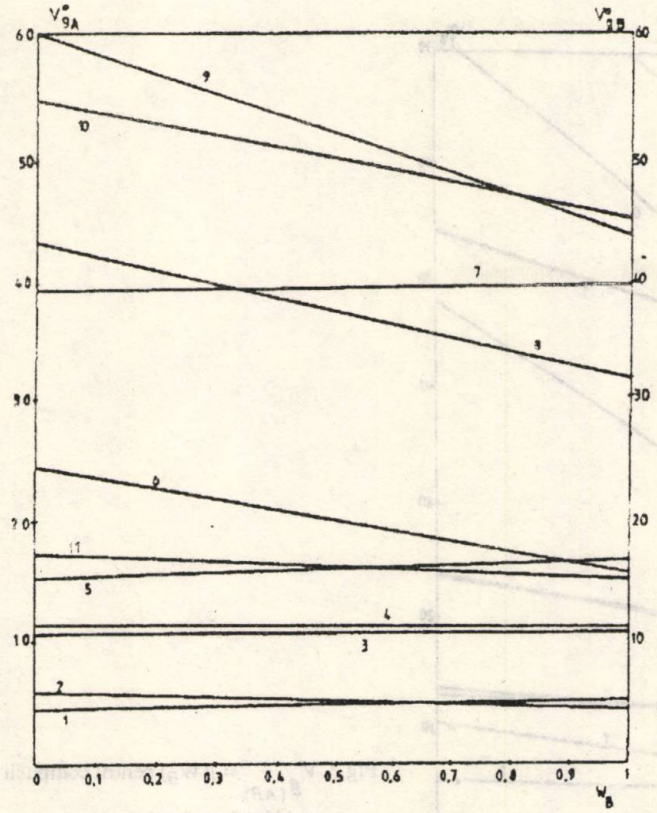


Fig.1. $V_{g_{(AB)}} = f(W_B)$ pentru compușii din tabelul 1 pe fazele staționare:

A - UCON 50 HB-2000; *B* - Hallcomid M 18 la 120°C

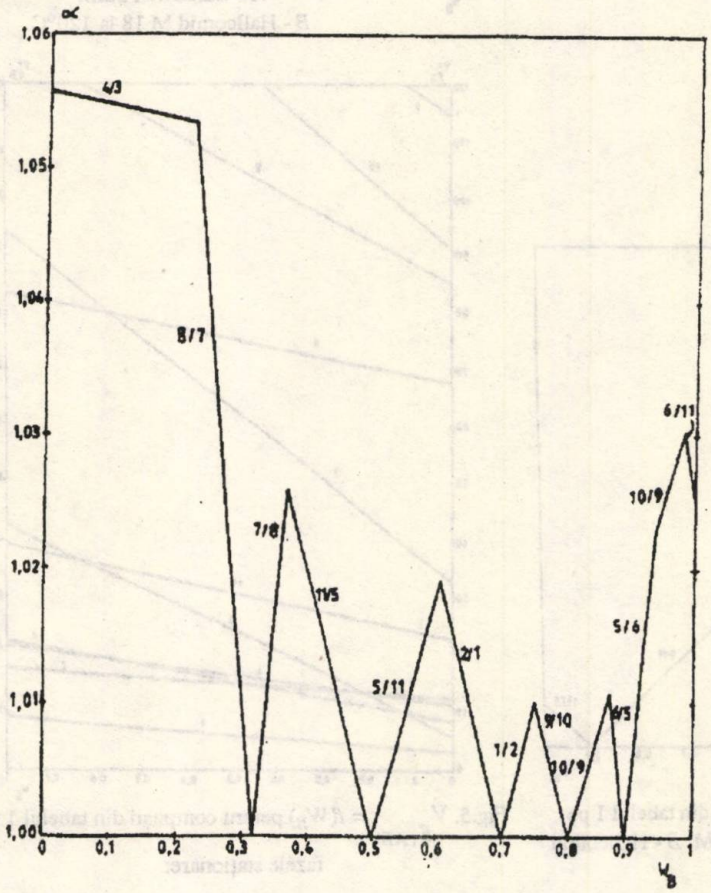


Fig.2. $\alpha = f(W_B)$ pentru compușii din tabelul 1 pe fazele staționare:
A - UCON 50 HB-2000;
B - Hallcomid M 18 la 120°C

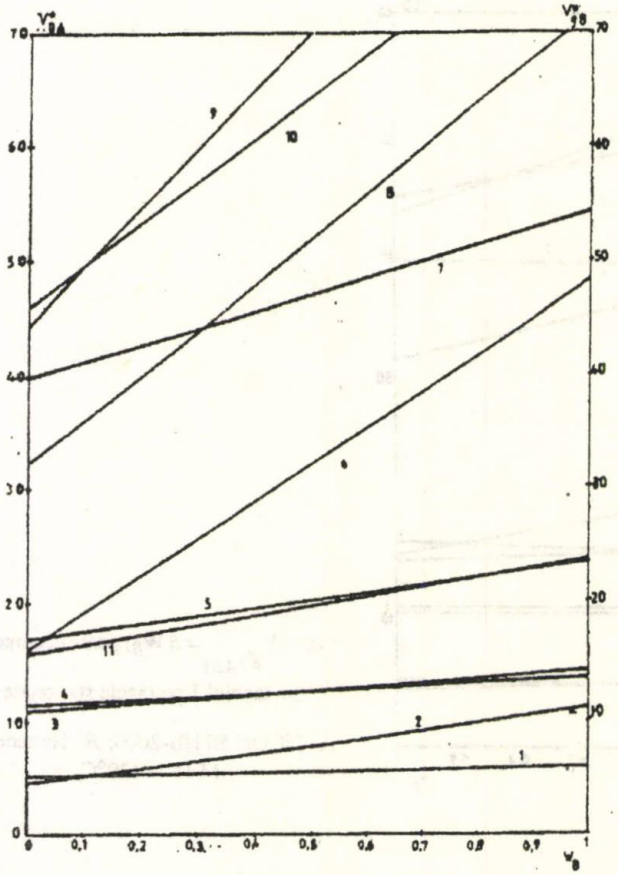


Fig.3. $V_{g_{(AB)}} = f(W_B)$ pentru compușii din tabelul 1 pe fazele staționare:

A - Carbowax 20M;
B - Hallcomid M 18 la 120°C

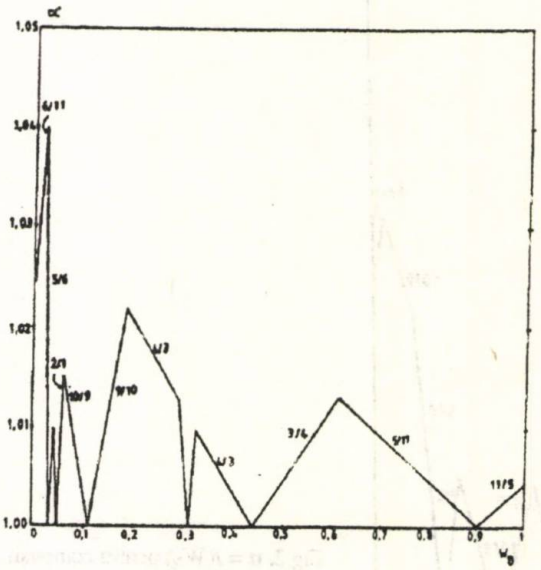


Fig.4. $\alpha = f(W_B)$ pentru compușii din tabelul 1 pe fazele staționare : *A* - Carbowax 20M; *B* - Hallcomid M 18 la 120°C

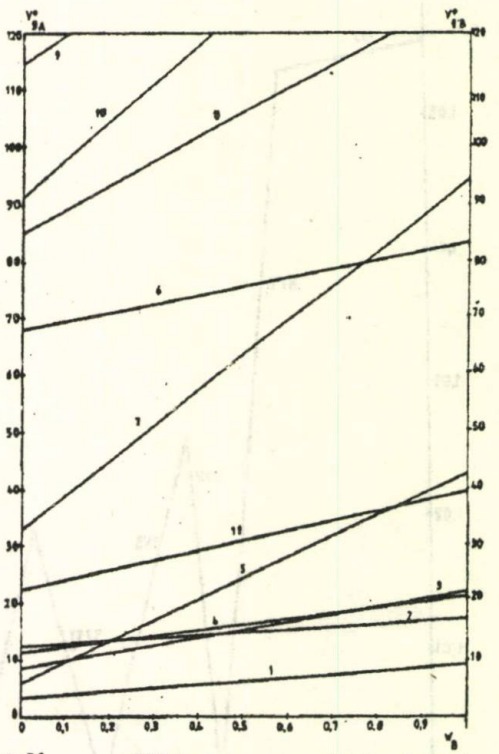


Fig.5. $V_{g_{(AB)}} = f(W_B)$ pentru compușii din tabelul 1 pe fazele staționare:

A - Squalane; *B* - Hallcomid M 18 la 120°C

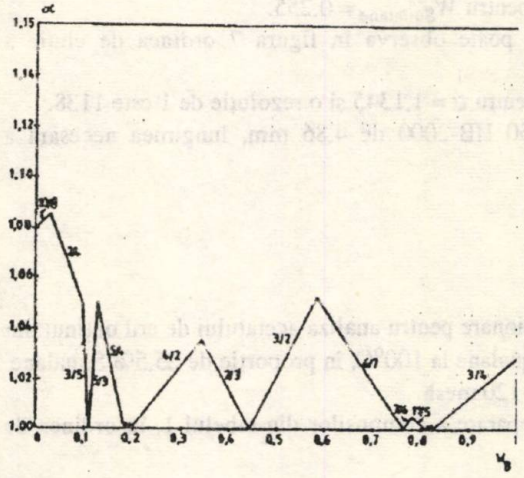


Fig.6. $\alpha = f(W_B)$ pentru compușii din tabelul 1 pe fazele staționare : *A* - Squalane; *B* - Hallcomid M 18 la 100°C

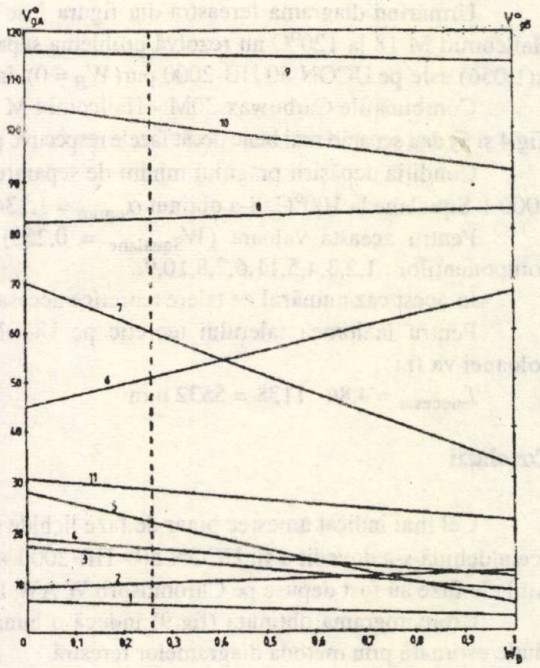


Fig.7. $V_{g_{(AB)}} = f(W_B)$ pentru compușii din tabelul 1 pe fazele staționare:
A - UCON 50 HB-2000;
B - Squalane la 100°C

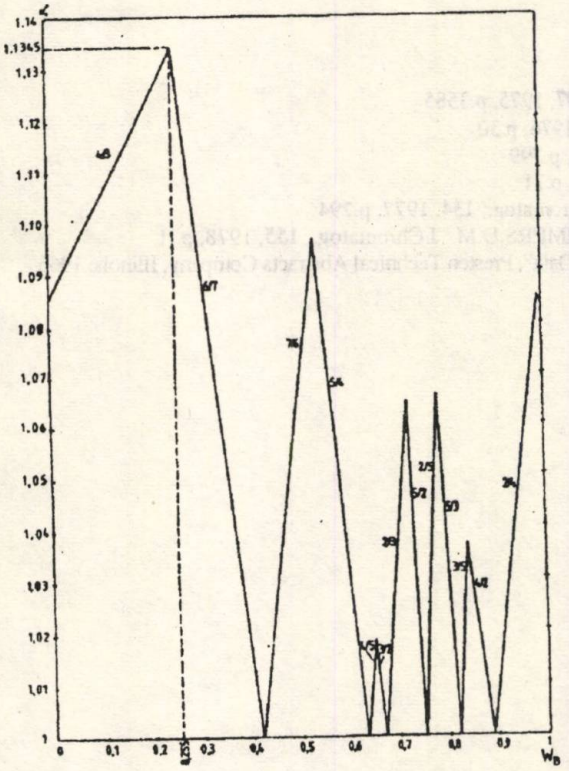


Fig.8. $\alpha = f(W_B)$ pentru compușii din tabelul 1 pe fazele staționare : *A* - UCON 50 HB-2000; *B* - Squalane la 100°C

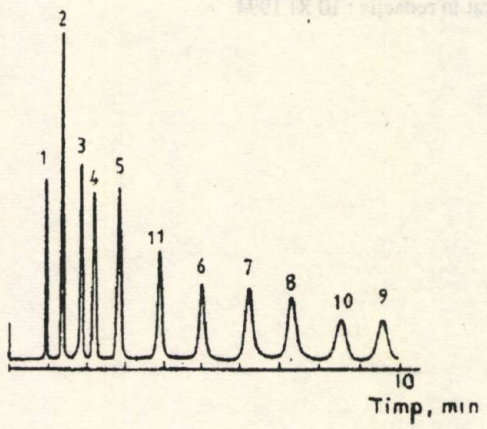


Fig.9. Cromatograma compușilor din tabelul 1 pe amestec binar UCON 50 HB-2000 74,5% și Squalane 25,5%.
Temperatură coloană 100°C; dimensiuni coloană 5,5 x 2 mm; debit gaz-purtător 30 ml/min.; detector FID

Urmărind diagrama fereastră din figura 2 se observă că o combinație de UCON 50 HB-2000 cu Hallcomid M 18 la 120°C nu rezolvă problema separării perechii critice 3,4. Cea mai mare valoare a lui α(1,056) este pe UCON 50 HB-2000 pur($W_B = 0$), insuficientă pentru o bună separare.

Combinațiile Carbowax 20M - Hallcomid M 18 la 120°C și Squalane - Hallcomid M 18 la 100°C (fig.4 și 6) dau separări mai bune decât fazele respective pure, fără a se evidenția un maxim necesar de $\alpha > 1,1$.

Condiția depășirii pragului minim de separare necesar este realizată de amestecul: UCON 50 HB-2000 + Squalane la 100°C. S-a obținut $\alpha_{optim} = 1,1345$ pentru $W_{Squalane} = 0,255$.

Pentru această valoare ($W_{Squalane} = 0,255$) se poate observa în figura 7 ordinea de eluție a componenților : 1,2,3,4,5,11,6,7,8,10,9.

În acest caz numărul de talere teoretice necesar pentru $\alpha = 1,1345$ și o rezoluție de 1 este 1138.

Pentru înălțimea talerului teoretic pe UCON 50 HB-2000 de 4,86 mm, lungimea necesară a coloanei va fi :

$$L_{necesar} = 4,86 \cdot 1138 = 5532 \text{ mm}$$

Concluzii

Cel mai indicat amestec binar de faze lichide staționare pentru analiza acetatului de etil obținut din acetaldehidă s-a dovedit a fi: UCON 50 - HB-2000 + Squalane la 100°C, în proporție de 25,5% Squalane. Ambele faze au fost depuse pe Chromosorb W AW 100-120 mesh.

Cromatograma obținută (fig.9) induce o bună separare a compușilor din tabelul 1, în ordinea de eluție estimată prin metoda diagramelor ferestră.

Bibliografie

1. PURNELL, J.H. și VARGAS,JM., J.Amer.Chem.Soc., **97**, 1975, p.3585
2. LAUB,R.J. și PURNELL,J.H., J.Amer.Chem.Soc., **98**,1976, p.30
3. LAUB,R.J. și PURNELL,J.H., J.Anal.Chem., **48**, 1976, p.799
4. LAUB,R.J. și PURNELL,J.H., J.Cromatog., **112**, 1975, p.71
5. LAUB,R.J. și PURNELL,J.H. și WILLIAMS,P.S., J.Chromatog., **134**, 1977, p.294
6. LAUB,R.J. și PURNELL,J.H. ,WILLIAMS,P.S.și SUMMERS,D.M., J.Chromatog., **155**, 1978, p. 1
7 McREYNOLDS, W.O., "Gas Chromatographic Retention Data", Preston Technical Abstracts Company, Illinois, 1966

Intrat în redacție : 10 XI 1994

Scurte comunicări

IOAN MINA SAVA

Prevenirea pierderilor (Loss Prevention) o disciplină necesară specialiştilor?

Dezvoltarea industrială şi tehnologică din ultimele decenii a amplificat numărul materialelor, materiilor prime, utilajelor, instalaţiilor produselor intermediare şi finite folosite de către om, iar la o altă scară a avut loc o înmulţire a situaţiilor de manifestare a factorilor de risc capabili de efecte dăunătoare sau accidente.

Avariile şi catastrofele industriale majore, în special cele din chimie, petrochimie şi energetica nucleară, au zguduit comunitatea internaţională prin dezastrul ecologic, social şi economic produs. (Fixborough 1974 Anglia, Seveso 1976 Italia, Bhopal 1984 India, Cernobâl 1986 Ucraina). Desigur că exemplele pot fi multiplicate, dacă se enumeră exploziile, detonaţiile de gaze, incendiile, degajările toxice în atmosferă, deversările nocive pe sol sau în apă, de proporţii mai mici sau mai mari, produse în alte ramuri şi activităţi din industrie, meşteşuguri, agricultură.

Din şirul exemplelor enumerate apare evident *existenţa şi manifestarea negativă a unor piederi de materie sau energie.*

Noţiunea de "pierdere", aşa cum este înţeleasă în literatura de specialitate consacrată [1,2], se referă restrictiv numai la acele pierderi de materie sau energie, care nu mai pot fi controlate la un moment dat şi provoacă efecte negative, datorită caracterului lor nociv sau periculos.

Într-o clasificare, ce ţine seama de natura şi caracterul pierderilor, precum şi de efectul acestora, se disting:

1 - pierderi de materie:
   a) comune - nepericuloase;
   b) nocive - toxice, iritante, asfixiante etc;
   c) periculoase - explozive, patogene, inflamabile, letale radioactive etc;
2 - pierderi de energie:
   a) comune - nepericuloase;
   b) nocive - zgomote, vibraţii, câmpuri etc;
   c) periculoase - radioactive, laser, raze X, microunde etc.

Situaţiile concrete ce pot să apară într-o tehnologie sau o instalaţie, pot fi caracterizate prin existenţa şi acţiunea unor tipuri individuale de pierderi sau prin acţiunea unui cumul de tipuri de pierderi, riscul de producere a unor evenimente nedorite fiind mai accentuat în ultima situaţie.

Prevenirea pierderilor[1] este un concept dezvoltat în urma studierii, cercetării şi analizării consecinţelor şi efectelor unor avarii majore din industria chimică, cu scopul de a nu mai repeta greşelile anterioare şi de a creşte gradul de siguranţă a instalaţiilor.

Pentru închegarea conceptului de prevenire a pierderilor într-o disciplină de inginerie distinctă, au contribuit o serie de alte discipline (statistică, matematică şi teoria deciziei, economia proceselor industriale, management, ingineria fiabilităţii, metode de caracterizare fizico-chimică, meteorologie, proiectarea tehnologică), reuşind să-i confere un caracter multidisciplinar.

Specialistul pregătit în prevenirea pierderilor are un instrument de lucru util cu aplicaţii imediate în:

* proiectarea instalaţiilor şi utilajelor;
* proiectarea sistemelor de siguranţă;
* managementul siguranţei în funcţionare;
* managementul întreţinerilor şi reparaţiilor ;
* strategia de acţiune în cazuri de risc major;
* strategia protecţiei colective şi individuale.

Conceptul de prevenire a pierderilor a fost evidenţiat pentru prima dată în 1960 [1] în SUA la primul simpozion "Riscuri în procesele chimice şi aplicaţii în proiectarea instalaţiilor", iar în 1966 firma DOW Chemical din SUA publică "Manual pentru prevenirea pierderilor în procesele industriale".

În 1971 Federaţia Europeană de Inginerie Chimică organizează în Franţa simpozionul "Prevenirea pierderilor şi promovarea siguranţei în funcţionare în industrie".

În 1980 apare un manual închegat al prrofesorului Frank P.Less de la Universitatea Loughbrough Anglia, în 2 volume la editura Butterworth Anglia, intitulat: "Prevenirea pierderilor în procesele industriale".

După F.P.Less [1] conceptul de prevenire a pierderilor trebuie să răspundă următoarelor cerinţe:

1) identificarea riscurilor majore din tehnologie;
2) schimbarea opticii privind managementul siguranţei în funcţionare;
3) crearea unui sistem de aproximare a consecinţelor acţiunii pierderilor;
4) promovarea măsurilor pentru limitarea consecinţelor riscurilor majore (explozii, incendii, degajări toxice);

Ing. IOAN MINA SAVA, Inspectoratul de Stat pentru Protecţia Muncii Râmnicu Vâlcea

5) dezvoltarea tehnicilor de identificare a riscului;
6) adoptarea unor criterii de clasificare a riscurilor;
7) dezvoltarea tehnicilor de cuantificare a riscurilor;
8) aplicarea unor tehnici din teoria fiabilității;
9) elaborarea unor principii de inspecție și control;
10) elaborarea unor seturi de măsuri de siguranță și a unui mod de acțiune în caz de riscuri majore;
11) reevaluarea și refacerea normelor și standardelor existente în domeniu.

În literatura de specialitate mai apare și noțiunea de "prevenire și control total al pierderilor" [1], ca un mod de aplicare extinsă a conceptului de prevenire a pierderilor cu aplicare în o serie de domenii ca :

- cercetarea accidentelor și avariilor ;
- cercetarea efectelor de distrugere;
- cercetarea întreruperilor de funcționare;
- cercetarea incendiilor și deflagrațiilor ;
- cercetarea instabilității unor produse;
- cercetarea daunelor de asigurare;
- sisteme de securitatea muncii și a personalului ;
- probleme de igiena muncii și poluare;

Aplicarea practică a conceptului de prevenire a pierderilor are de regulă următorul algoritm:
1 - IDENTIFICAREA situațiilor de producere a pierderilor;
2 - MĂSURAREA sau evaluarea pierderilor;
3 - SELECTAREA metodelor de minimizare a pierderilor;
4 - IMPLEMENTAREA metodelor prin efort tehnic și managerial.

Caracterul multidisciplinar al conceptului îi conferă caracteristica de a nu fi posibilă abordarea lui decât după acumularea unui nivel înalt de cunoștințe de specialitate, astfel că la Universitatea Loughborough Anglia, unde a fost introdusă ca disciplină de studiu "prevenirea pierderilor", cursul este de specializare postuniversitară.

Este util de prezentat un sumar al programei analitice din 1983 a cursului de "Prevenirea pierderilor" la universitatea amintită [3]:

- Legislația pentru securitatea muncii și prevenirea pierderilor;
- Managementul siguranței în funcționare ;
- Probleme de identificare și cuantificare sistematică a riscurilor. Studii de risc din operabilitate (HAZOP);
- Siguranță în operarea instalațiilor, întreținerea și reparațiile;
- Probleme tehnice speciale:
  ... supape de siguranță și aerisiri;
  ... emisia și dispersia în mediul înconjurător;
  ... explozivitate-explozii;
  ... inflamabilitate - incedii;
  ... toxicitate - degajări toxice;
- Siguranța individuală și colectivă a personalului.

În general pregătirea cadrelor cu studii superioare de la facultățile de inginerie din România, nu abordează în mod coerent problematica riscului tehnologic și implicit problema prevenirii pierderilor, ca element de creștere a siguranței în funcționare a instalațiilor. Un efort benefic a fost făcut în 1989 de un colectiv condus de prof. A.Pavel, care în primul volum din lucrarea "Protecția antiexplozivă a instalațiilor tehnologice" [4], tratează numai un aspect singular din disciplina "prevenirea pierderilor".

Analizând conceptul de prevennire a pierderilor nu trebuie să se înțeleagă că aplicarea lui este limitată la procesele tehnologice din chimie și petrochimie. Există multe alte ramuri industriale cu situații de risc similare : industria farmaceutică, morărit, industria alimentară, silozurile de cereale, fabricile de nutreturi combinate, industria textilă etc.

Parafrazând o lege a lui Murphy "Dacă ceva poate merge prost, atunci merge", putem spune și că "Dacă ceva se poate întâmpla, atunci se întâmplă", locul disciplinei "Prevenirea pierderilor" este în grupul metodelor pentru diminuarea șanselor întâmplărilor nefavorabile [5].

Fiecare specialist trebuie să fie interesat să cunoască nivelurile de abordare a unei analize de risc (HAZAN) [6], să poată decela precis cauzalitatea riscurilor, iar dacă acestea sunt consecința manifestării unor pierderi de materie sau energie, atunci abordarea situațiilor prin prisma conceptului de "prevenire a pierderilor" este absolut necesară.

Bibliografie

1. LESS,F.P., "Loss prevention in process industries", 2, Ed.Butterworth, Anglia, 1980
2. KLETZ,T.A., "Critical aspects as safety and loss prevention", Ed.Buytterworth, Anglia, 1990
3. KLETZ,T.A., "Should undergraduates be instrued in loss prevention", Plant/Operation Progress, 7, nr.2, 1988, p.95
4. PAVEL,A.,s.a., "Protecția antiexplozivă a instalațiilor tehnologice", 1, Ed.Tehnică, București, 1989
5. KLETZ,T.A., Hydroc.Process., dec, 1985, p.81
6. SAVA,I.M., "Analiza riscurilor,modalități de abordare Risc și securitate în muncă", nr.3, 1991, p.11

Intrat în redacție : 16 XII 1992

Compuşi parachinometanici - VIII

Drumul de la calcone spre antociani poate urma diferite căi, pe unele din aceste drumuri putând apare ca intermediari de reacţie tocmai compuşii care constituie obiectul interesului nostru (i.e. compuşii *p*-chinometanici). Formarea calconelor poate fi rezultatul unui proces de tipul acetogeninic în care unitatea C_3 să fie rezultatul intervenţiei unui radical malonil [1]. Aceasta este o posibilitate care va trebui desigur considerată şi deci luată în discuţie. În ceea ce ne priveşte, însă, considerăm ca mult mai probabilă formarea calconelor prin acilarea floroglucinei sau a rezorcinei cu un derivat cinamic hidroxilat la nucleul fenilic (evident în modul caracteristic unei componente ligninice) cu toate acestea, în virtutea unor consideraţii pe care deja le-am expus în numărul anterior, considerăm că trecerea de la calcone la aurone este o etapă mai timpurie a acestui tip de metabolism şi a cărui dezvoltare nu a fost împinsă mai mult pe calea evoluţiei, procesul rămânând singular şi având statutul unei curiozităţi metabolice fără precedent şi fără urmări. Este un caz cu totul special în seria dehidrogenărilor. Un atom de hidrogen este luat de la o grupare -OH fenolică, iar cel de al doilea de la un atom de carbon al unei legături duble. De ce legătura dublă nu devine triplă? De ce compusul fenolic nu trece cumva spre o structură chinonică? Şi mai ales care este cursul exact al acestui proces oxidativ dehidrogenant, acestea sunt întrebări care fac parte din acest proces ceea ce este, adică o mare ciudăţenie. Probabil că tocmai acest fapt a determinat alunecarea procesului calconă→auronă spre zona mult mai simplă a reacţiei izomerilor flavonici.

Astfel spus, prin avansarea evoluţiei, zona flavonică a desfăşurării proceselor s-a extins prin trecerea de la perechea calconă/auronă la perechea corespunzătoare a metabolismului flavonic, flavanonă/flavonă. O asemenea trecere se poate constata în cazul celor cinci perechi de compuşi prezentaţi în cadrul figurii 1.

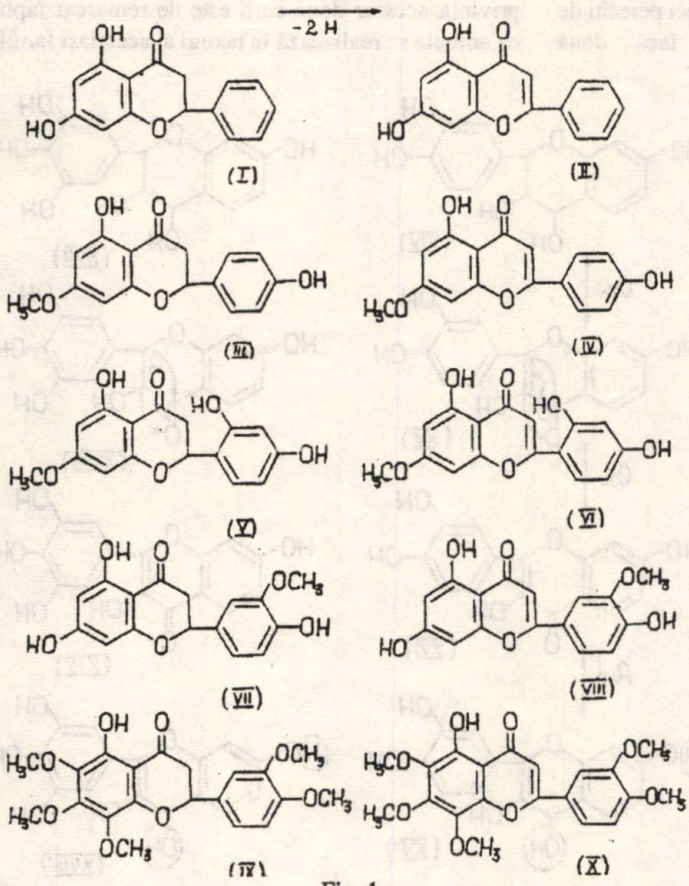


Fig. 1

Compuşii în ordinea prezentării lor: (I)-pinocembrin şi (II)-tectogenină (ambele din Pinus cembra şi în general din Pinus sp.); (III)-socuranetină şi (IV)-genevanină (ambele din Prunus sp.); (V)-atrocarpanonă şi (VI)-atrocarpetină (din Atrocarpus integrifolia); (VII)-homoeriodictiol şi (VIII)-chrisoeriol (ambii din Eriodictyon glutinosum) şi (IX)-dihidronobiletină şi (X)-nobiletină (ambele din Citrus sp.). Este de remarcat în privinţa acestor compuşi faptul că ei formează o serie care nu comunică în nici un punct cu seria de conversie calcone-aurone. După cum se poate observa cu multă uşurinţă în cazul celor cinci perechi de compuşi este vorba de un proces oxidativ dehidrogenant în care are loc o conversie în limitele aceluiaşi tip de structură (benzpironică). Considerând exemplele prezentate se impune observaţia că perechile (I)/(II); (III)/(IV) şi (VII)/(VIII) reprezintă din punct de vedere al gradului de evoluţie a componentei ligninice o serie de tipul O/I/II, în timp ce perechea (V)/(VI) reprezintă o specie cu grad de evoluţie (ligninică, evident) de tipul I deşi este vorba de o substituţie dihidroxilică, iar perechea

(IX)/(X) se înscrie în gradul II însă cu rezerva producerii unei metilări interdictive exact în poziția para. În legătură cu acest ultim caz metilarea ar putea fi considerată ca un simplu exces metabolic, familia respectivă (Citrus) fiind cunoscută pentru producerea unor compuși extrem de metilați. De altfel chiar în componenta floroglucinică a celor doi compuși dintr-un total de patru grupe -OH posibile(toate existente), rămâne doar una care să nu fie metilată (exact cea vecină grupei CO cu care formează o structură chelatică printr-o L_H, ceea ce probabil că îngreunează procesul metilării). În privința perechii (III)/(IV) se observă metilarea interdictivă a oxidrililor din poziția 7, ceea ce constituie un proces interdictiv anticetoflavenic ale cărei consecințe au fost deja discutate. În privința perechii (V)/(VI) ne găsim în prezența unei situații foarte interesante prin raritatea ei. Parte atractivă constă în faptul că la sfârșitul drumului metabolic al formării respectivului antocian va apare posibilitatea formării unei pseudo-baze și apoi a unei satructuri *p*QM-ice. Dar nu numai atât. În mod egal va fi posibilă, prin același mecanism, formarea unei structuri *o*-QM-ice. Această situație ar putea fi privită ca o excepție necaracteristică, însă tocmai din acest motiv cu atât mai interesantă. Trecerea prin dehidrogenare de la flavanone la flavone rămâne, așa cum o dovedesc aceste cinci perechi de compuși, o posibilitate. Totuși încă două posibilități rămân, de asemenea, în discuție și nu este exclus ca fiecare dintre cele trei posibilități să fie caracteristică unei anumite zone a metabolismului vegetal, după o determinare sistematică asupra căruia ar trebui să se revină din perspectiva filetică. Cea de a doua posibilitate este reprezentată de procesul oxidării proantocianilor până la HO flavanone (sau dihidroflavonoli). S-ar părea că o asemenea cale oxidativă nu poate fi întotdeauna controlată, ea depășind uneori gradul optim de oxidare. Acest aspect face obiectul proceselor prezentate în figura 2.

Compușii din figura 2 sunt în ordirea prezentării lor, următorii: (XI)-propelargonidină și (XII)-dihidrocampherol (ambii din Eucalyptus); (XIII)-campferol (din Equisetum arvense); (XVI)-fisentindiol,(XV)-fustină și (XVI)-fisetină (toate trei din Accacia mollissima); (XVII)-prorobinetidină, (XVIII)-dihidrorobinetidină și (XIX)-robinetină (toate trei din Robinia pseudoaccacia). Este deosebit de semnificativ faptul că în această figură există două serii de compuși pentru care se constată un sens continuu de oxidare. Este vorba de compușii (XIV)$\xrightarrow{ox}$(XV)$\xrightarrow{ox}$(XVI) și (XVII)$\xrightarrow{ox}$(XVIII)$\xrightarrow{ox}$(XIX). Prima serie își realizează evoluția în Accacia mollissima iar cea de a doua în Robinia pseudoaccacia. În privința acestor două serii este de remarcat faptul ca ambele se realizează în taxoni ai aceleiași familii

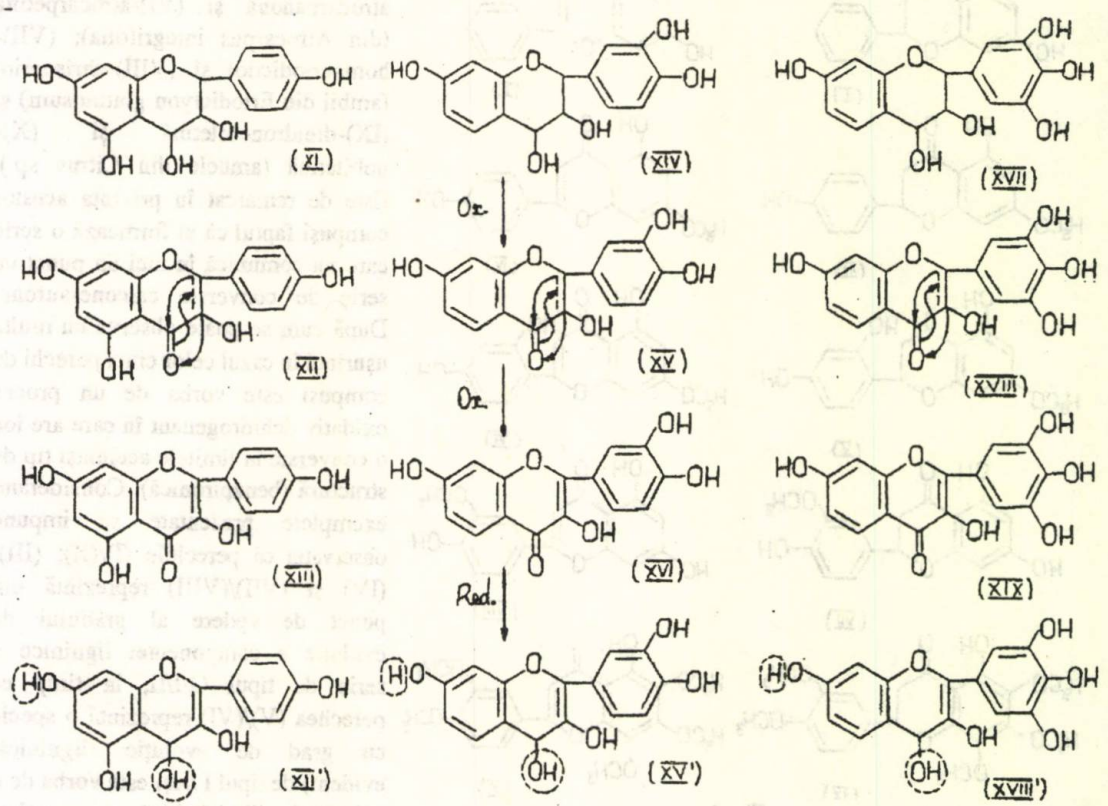


Fig. 2

(Leguminoase), ceea ce sugerează concluzia că acest fel de transformare este caracteristic acestei familii. În privința tuturor acestor compuși este remarcabil faptul că cele două serii au raportul gradului de evoluție a componentei floroglucinice față de cea ligninică (F/L) de II/II pentru prima serie și II/III pentru cea de a doua serie. În ambele cazuri prezența grupei -OH fenolice din poziția 7 face posibilă realizarea unei structuri cetoflavenice așa cum sugerează formulele izomere(notate cu indici primi) în care sunt înconjurate cu cercuri punctate grupele alcoolice -OH din poziția 4 și atomii de H ai grupei -OH fenolice din poziția 7. În legătură cu absența grupei fenolice -OH din poziția 5, aceasta este o trăsătură a caracterului mai timpuriu al acestor compuși. În privința compușilor (XI)/(XII) al căror raport F/L este III/III (ambii compuși formându-se în Eucalyptus) este interesant faptul că nu se mai continuă procesul oxidării până la etapa de flavonol, sinteza rămânând în etapa kripto flavonică (sau de flavonă hidratată). În schimb compusul (XIII), adică flavonolul corespunzător se găsește în Equisetum arvense, un taxon cu o poziție sistematică destul de modestă. Prezența acestor flavonoli, care sunt în mod indiscutabil produșii de oxidare a flavonelor, atât în taxoni superiori, cum sunt leguminoasele, cât și într-unii inferiori cum este Equisetum arvense, nu poate avea aceeași semnificație. În privința taxonilor inferiori fkavonolii pot fi rezultatul unui proces oxidativ necontrolat, care depășește potențialul informațional al taxonului, în timp ce în cazul taxonilor superiori formarea flavonolilor ar putea fi un proces controlat, prin care se realizează o formă de rezervă pentru precursorii antocianilor. Din această formă structura antocianică nu va putea fi realizată decât printr-un proces specific de decriptare care ar consta dintr-o reducere. Și nu una oarecare, ci una care ar trece printr-o etapă de tip *p*QM-ic. În fine, revenind la posibilitățile conversiei calconelor la antociani, o a treia posibilitate rămâne oxidarea oxigenantă a calconelor cu formarea unei structuri epoxidice la nivelul legăturii duble. Un asemenea proces este amplu exemplificat de existența foarte numeroșilor epoxizi izoprenici cunoscuți, ca și de altfel a cazului atât de interesant al garcininei, în a cărei structură apare un asemenea epoxid calconic. În lumina celor spuse până în prezent, sinteza antocianilor ar putea decurge conform schemei prezentate în figura 3.

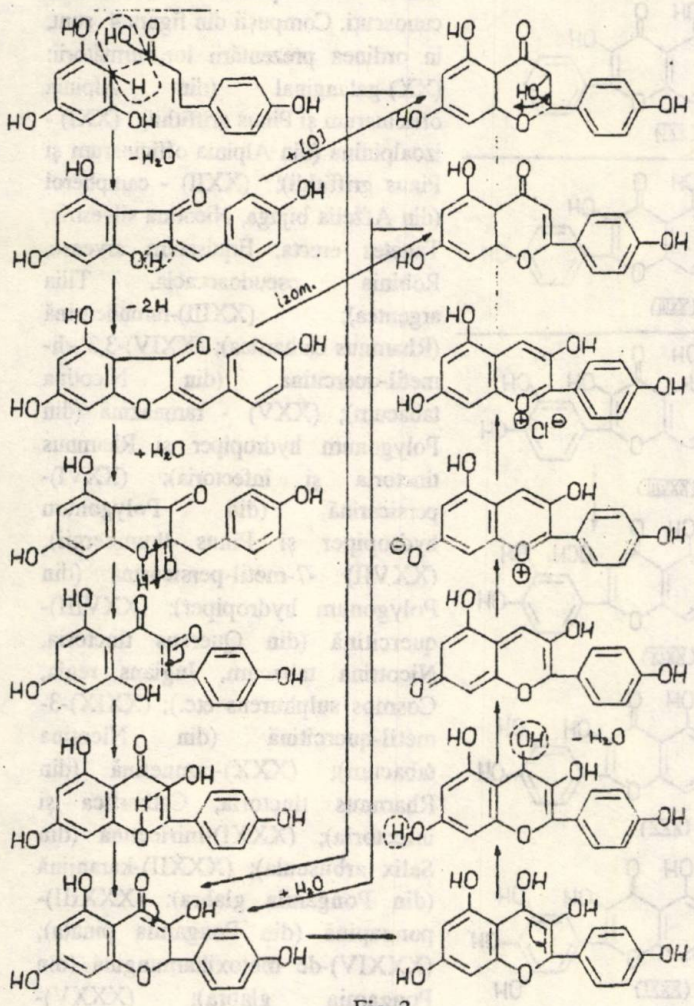


Fig. 3

În cadrul figurii 3 prin P.A. se înțelege proantocian (așa cum este el definit în mod curent). Așa cum se poate observa cu destulă ușurință din figura 3 intervenția structurii *p*QM-ice în formarea antocianului este decisivă, ea producându-se în etapa finală prin intervenția cunoscutului proces deshidratant care conduce la apariția cetofavenei și apoi printr-un proces electromer la apariția amfionului antocianic. De asemenea trebuie subliniată posibilitatea mult mai mare de producere a unui proces oxidativ al calconelor trecând prin etapa formării unui epoxid care apoi se poate izomeriza la flavanonol. În fine, pornind chiar de la compusul epoxidic, nu ar trebui să fie ignorată nici posibilitatea migrării atomilor de oxigen spre nuclul benzeni al componentei ligninice, aceasta putând fi o altă direcție de sinteză a antocianilor, fără ca ea să implice o intermediere *p*QM-ică. Totuși, opinăm că această cale este una

opinăm că această cale este una colaterală, care mai curând se poate înscrie în domeniul metabolic al căutărilor de început , așa cum vom căuta să argumentăm atunci când vom face prezentarea acestei căi în contextul examinării circumstanțelor specifice. În momentul de față vom trece la examinarea unei alte clase de compuși despre care am făcut afirmația că are o foarte strânsă legătură cu formarea antocianilor și pe care i-am clasificat ca materie primă de rezervă pentru formarea acestora. Este vorba despre flavonoli, o clasă de compuși caracterizată și de existența unei grupe -OH în poziția 3 dar și de faptul că această grupare este în mod permanent derivatizată [2]. În mod curent această derivatizare se realizează chiar prin glicozilare, existând în acest sens o soluție identică celei din cazul proantocianilor și al antocianilor. Dar se cunosc de asemenea și situații în care derivatizarea îmbracă și alte forme cum ar fi metilarea (explicabilă pentru starea de legătură cu metabolismul ligninic și nu numai cu acesta) sau sulfatarea (o soluție care antrenează ca și gliozilarea o creștere pronunțată a solubilității compușilor, dar cu prețul utilizării unei grupe funcționale mai mici și care, provenită din regnul mineral, menține ferm un grad superior de oxidare, situație în care ar trebui să ne întrebăm dacă un rest de zahăr ar putea supraviețui unor condiții oxidative foarte energice). În fine, pentru a nu face în mod excesiv considerații în avans vom trece la prezentarea grafică schematică a acestor compuși. Acest lucru se face în figura 4 în care de fapt au fost selectionați numai câțiva compuși de acest fel, numărul lor fiind în realitate cu mult mai mare.

De fapt acest număr este extrem de mare și față de acest fapt apare ca semnificativă o anumită circumstanță metabolică. Ar fi de așteptat ca alături de acești compuși să se regăsească și flavonele corespunzătoare din care în mod indiscutabil ei și provin. Cu toate acestea cazul general este altul: se găsesc flavonolii și destul de rar flavonele corespunzătoare. Acest fapt sugerează concluzia că această oxidare se produce cu multă ușurință astfel încât procesul odată pornit, epuizarea flavonei are loc rapid și în totalitate. Această direcție metabolică pare a fi destul de veche, dacă ținem seama de tipurile de flavonoli cunoscuți. Compușii din figura 4 sunt, în ordinea prezentării lor, următorii: (XX)-galanginal (din Alpinia officinarum și Pinus griffithii); (XXI) - izoalpinina (din Alpinia officinarum și Pinus griffithii); (XXII) - campherol (din Afzelia bijuga, Nicotina silvestris, Tagetes erecta, Equisetum arvense, Robinia pseudoaccacia, Tilia argentea); (XXIII)-ramnocitrină (Rhamnus cathartica); (XXIV)-3,3'-di-metil-quercitina (din Nicotina tabacum); (XXV) - ramnazină (din Polygonum hydropiper și Rhamnus tinctoria și infectoria); (XXVI)-persicarină (din Polygonum hydropiper și Pinus thumbergii); (XXVII) -7-metil-persicarină (din Polygonum hydropiper); (XXVIII)-quercitină (din Quercus tinctoria, Nicottina tabacum, Juglans regia, Cosmos sulphurens etc.); (XXIX)-3-metil-quercitină (din Nicotina tabacum); (XXX)-ramnetină (din Rhamnus tinctoria, Cathartica și infectoria); (XXXI)-miricetină (din Salix arbuscula); (XXXII)-karanjină (din Pongamia glabra); (XXXIII)-pongapină (din Pongamia pinata); (XXXIV)-de metoxihamungină (din Pongamia glabra); (XXXV)-

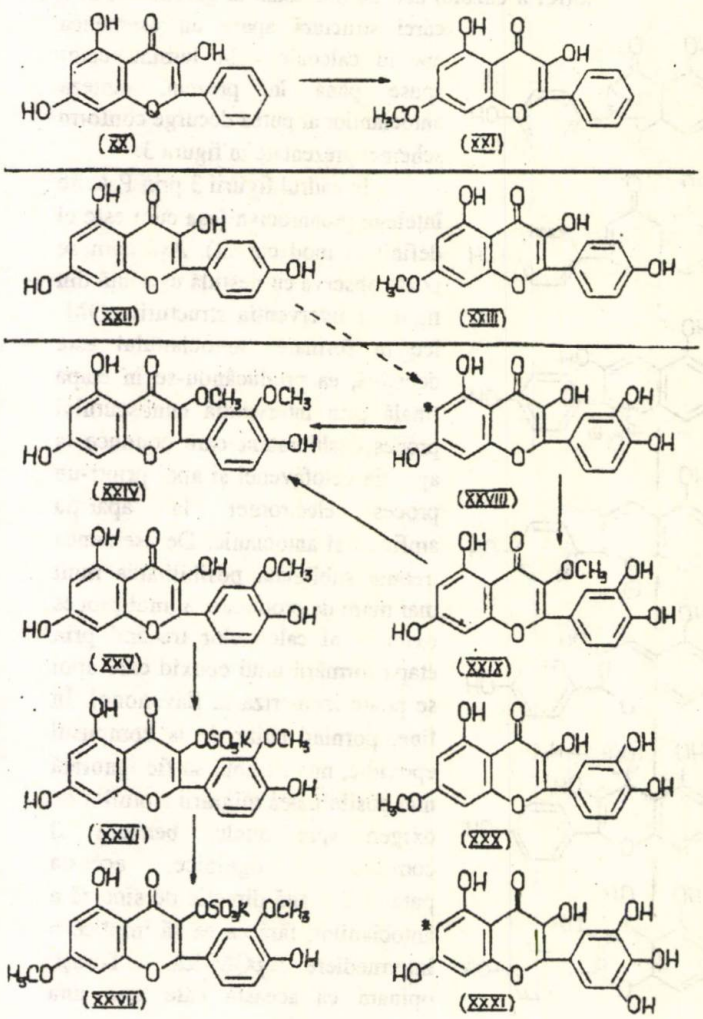


Fig. 4a

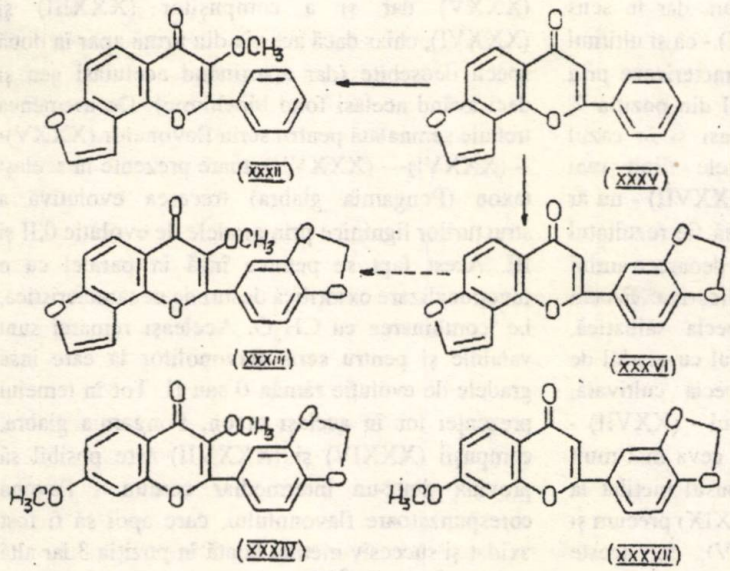


Fig. 4b

pongamol (din Pongamia glabra); (XXXVI)-pongoglabronă (din Pongamia glabra) şi (XXXVII)-hamungină (din Pongamia glabra). Compuşii prezenţi se pot grupa în funcţie de gradul de evoluţie al celor două componente. Astfel, de la compusul (XX) până la (XXXI) sunt compuşi cu gradul de evoluţie maxim, adică III, pentru componenta floroglucinică, în timp ce compuşii de la (XXXII) până la (XXXVII) se caracterizează printr-un grad inferior de evoluţie a componentei floroglucinice, adică II. În privinţa primului grup se poate face remarca generală că cei mai frecvenţi compuşi în natură sunt cei cu gradul II de evoluţie pentru componenta ligninică, cei cu gradele 0,I şi chiar III, fiind cu mult mai rari. În privinţa celor doi compuşi cu grad 0 de evoluţie la componenta ligninică, adică (XX) şi (XXI) facem constatarea că ambii se găsesc în aceeaşi taxoni, ceea ce constituie dovada că primul trece în cel de-al doilea printr-un proces de metilare (de altfel foarte caracteristic acestor taxoni). Prin prezenţa grupei $-CH_3$ în compusul (XXI) se instalează o totală stare interdictivă (anti *p*QM-ică), căci dacă gradul zero de evoluţie a componentei ligninice o excludea pe aceasta de la o posibilă *p*-chinonizare, metilarea grupei -OH fenolice din poziţia 7 elimină total posibilitatea formării unei structuri *p*QM-ice prin blocarea izomerizării prototrope, posibilă în compusul (XX). Totodată, în acest fel este închisă şi calea trecerii spre structura antocianică. O situaţie oarecum paralelă se constată în cazul compuşilor (XXII) şi (XXIII), compuşi în care datorită prezenţei unei structuri ligninice cu gradul de evoluţie I, devine posibilă o *p*QM-izare la acest nivel. Ca şi în cazul precedent însă, metilarea interdictivă a grupei -OH fenolice din poziţia 7 închide calea trecerii spre structurile antocianice. Compusul (XXIII) însă pare a se putea converti într-unul cu grad superior de evoluţie a componentei ligninice, respectiv compusul (XXX) ambii fiind găsiţi într-un taxon comun Rhamnus cathartica. În ceea ce priveşte seria de compuşi (XXIV)-(XXVII) se va observa că aceştia conţin o componentă ligninică a cărei structură este în mod complet corespunzătoare gradului II de evoluţie, ultimii trei compuşi chiar constituind o serie de sinteză realizată în acelaşi taxon - Polygonum hydropiper. În aceste condiţii trecerea de la compusul (XXV) la compusul (XXVI) s-ar face prin sulfatare (adică prin intervenţia unui aril-sulfataze), iar trecerea de compusul (XXVI) la compusul (XXVII) se va face oprintr-un proces de alchilare, adică metilare. În cursul acestei sinteze ar fi de remarcat faptul că formarea compusului începe cu o metilare (poziţia 3) şi se încheie tot cu o metilare (poziţia 7). Acest fapt ridică problema diferenţei dintre cele două procese, cu atât mai mult cu cât primul este neinterdictiv în raport cu potenţialul *p*QM-ogenic al respectivei structuri (cea ligninică), în timp ce ultimul proces are un caracter interdictiv în raport cu pontenţialul *p*QM-ogenic al componentei (adică i.e.componenta floroglucinică). Faptul s-ar putea explica prin aceea că primul proces de metilare ţine de fizionomia generală a compusului, în timp ce a doua este legată de o împrejurare metabolică particulară. Reţinem pentru compuşii (XXIV) ...(XXVII) că sunt compuşi care au o componentă ligninică cu grad perfect de evoluţie, II. Spunem aceasta deoarece în afara prezenţei grupelor -OH în poziţiile 3' şi 4' se constată şi metilarea grupei -OH fenolice din poziţia 3'. De asemenea, aceşti compuşi au sustituit atomul de H al grupei OH din poziţia 3 (o caracteristică antocianică), mai puţin compusul (XXV). În partea dreaptă a figurii pot fi observaţi compuşii care prezintă structuri ligninice imperfecte de gradul II, adică aceşti compuşi conţin cele două grupări -OH fenolice caracteristice (poziţiile 3' şi 4') - dar gruparea din poziţia 3' nu este metilată. În privinţa acestor compuşi: (XXVIII), (XXIX) şi (XXX) se constată că ei, în general au gruparea -OH din poziţia 3 nefuncţionalizată - excepţie compusul (XXIX) care tocmai din acest motiv este plasat lângă compusul

(XXV) şi el o excepţie în seria lui, dar în sens invers - dar ultimul compus - (XXX) - ca şi ultimul din prima serie - (XXVII) - se caracterizeze prin metilarea interdictivă a grupei -OH din poziţia 7, semnificaţia procesului fiind aceeaşi şi în cazul prezentat anterior, dar consecinţele fiind mai drastice. În privinţa compusului (XXXVII) - nu ar fi exclus ca formarea sa, în final, să fie rezultatul unei oxidrilări a compusului (XXII) deoarece ambii sunt prezenţi în două specii de Nicotina. Facem această presupunere deoarece specia sălbatică, Nicotina silvestris, conţine compusul cu gradul de evoluţie inferior-I-în timp ce specia cultivată, Nicotina tabacum, conţine compusul - (XXVII) - cu gradul de evoluţie superior - II ceva mai mult specia de cultură conţine şi compusul metilat la gruparea OH din poziţia 3, adică (XXIX) precum şi compusul dimetilat adică (XXIV). În aceste condiţii putem admite următorul curs de reacţie:

(XXII) + OH = (XXVII)

(XXVII) + CH_3 = (XXIX)

(XXIX) + CH_3 = (XXIV)

În fine, figura 4 prezintă, în cadrul părţii consacrate flavonolilor cu grad maxim de evoluţie a componentelor floroglucinice şi compusul care are şi gradul maxim de evoluţie a componentei ligninice - compusul (XXXI). Reînnoim şi cu acest prilej observaţia că acest caz este mult mai rar, fiind probabil rezervat evoluţiei viitoare a speciilor vegetale. În fine, dar nu în ultimul rând, figura 4 prezintă, într-o viziune deja tradiţională şi pe care o atribuim unui eventual criteriu evolutiv, o grupă de flavonoli în care gradul de evoluţie a componentei floroglucinice este II. Compuşii au caractere certe de fosile biochimice şi constituie - per se - dovezi ale existenţei reale ale gradelor de evoluţie propuse de noi, cel puţin pentru componenta floroglucinică. Se va observa pentru aceşti flavonoli că gradul de evoluţie II a componentei floroglucinice poate fi considerat numai din punctul de vedere al sintezei originare deoarece, în cazul a doi dintre compuşi gruparea fenolică OH din poziţia 7 este ferm antrenată în participarea la realizarea unei structuri furanice - compuşii (XXXII) şi (XXXIII). Al treilea compus -(XXXIV)- are şi el gruparea -OH imobilizată (dar ceva mai puţin ferm, prin metilare). Am putea spune că cei trei compuşi fac obiectul unor derivativizări interdictive ale căror consecinţe converg spre plasarea lor efectivă în categoria compuşilor cu grad de evoluţie I a componentei floroglucinice. Se va observa, aşa cum am subliniat şi în alte situaţii, formarea flavonolilor din flavone printr-un proces oxidativ (oxidrilant), în acest caz urmat de metilarea grupei -OH formale. Este cazul compuşilor (XXXII) şi (XXXV) dar şi a compuşilor (XXXIII) şi (XXXVI), chiar dacă aceştia din urmă apar în două specii deosebite (dar aparţinând aceluiaşi gen şi deci având acelaşi fond biochimic). De asemenea trebuie semnalată pentru seria flavonelor (XXXV)--- (XXXVI)--- (XXXVII), toate prezente în acelaşi taxon (Pongamia glabra) trecerea evolutivă a structurilor ligninice prin gradele de evoluţie 0,II şi III. Acest fapt se petrece însă în paralel cu o funcţionalizare oxidrilică destul de necaracteristică, i.e. combinarea cu CH_2O. Aceleaşi remarci sunt valabile şi pentru seria flavonolilor la care însă gradele de evoluţie rămân 0 sau II. Tot în temeiul prezenţei lor în acelaşi taxon, Pongamia glabra, compuşii (XXXIV) şi (XXXVII) este posibil să provină dintr-un intermediar comun - flavona corespunzătoare flavonolului, care apoi să fi fost oxidat şi succesiv metilat odată în poziţia 3 iar altă dată în poziţia 5'. Încheind prezentarea acestui grup foarte vast al flavonolilor, insistăm asupra faptului că el constituie unul din cele mai importante direcţii de evoluţie în metabolismul flavonelor. Această evoluţie are loc în general după cele două axe de coordonate: axa componentei ligninice şi axa componentei floroglucinice [3]. Atragem însă atenţia asupra faptului că acestei evoluţii, în anumite situaţii, îi poate fi suprapusă manifestarea caracteristică (biochimică, evident) a speciei în care ea este urmărită. Un asemenea exemplu îl constituie cazul compuşilor (XXII) şi (XXXI) - marcaţi în figura 4 prin asterisc - în care după cum se observă raportul gradului de evoluţie a componentei floroglucinice (F) faţă de gradul de evoluţie a componentei ligninice (L), adică F/L este în cele două situaţii III/II şi respectiv III/III. În cazul acestor compuşi, deşi aflaţi practic la sfârşitul evoluţiei lor, taxonul în discuţie (Pinus ponderosa) intervine în mod specific prin amplasarea în aceeaşi poziţie (poziţia 6) care este cea marcată prin asterisc) a unei grupări -CH_3, respectivii compuşi putând pe considerentul formării în acest taxon numele de pinoquercitină şi respectiv pinomircetină. Asupra mecanismului acestui proces metilant este greu de formulat vreo presupunere. Cu toate acestea considerarea unui eventual mecanism de metilare nucleară nu ar putea fi exclus cu argumente întemeiate, considerarea sa urmând a se face în cadrul unei analize exhaustive a problemei. Oarecum în spijinul acestui punct de vedere atragem atenţia asupra absenţei compuşilor metilaţi corespunzători pentru situaţiile evolutive mai timpurii, cum ar fi III/O şi III/I (dar desigur că nu numai acestea). În fine referindu-ne la memoria biochimică ancestrală a acestui gen (Pinus), poate că nu ar fi lipsit de

binar (C,H) acest gen începe în privința structurilor aromatice (mai ales cu referințe la cele fenantrenice) prin folosirea unei căi metabolice (izoprenice) în care grupările metil sunt foarte frecvente, ele fiind în acea situație constituționale scheletului și nu postpuse ca în situația de față. Dacă în primul caz ele sunt limitative și realizarea anumitor structuri are loc prin eliminarea lor(cazul metililor angulari) în cazul de față adaosul acestor grupe nu apare justificat prin nimic altceva decât prin eventuala ușurință cu care ele pot fi introduse în aceste structruri. În fine, în raport cu aceste metilări, din perspectiva consecinței prezenței lor, constatăm caracterul lor interdictiv pentru eventuala introducere a unei noi grupe OH în această poziție (fapt care altfel nu se întâmplă suficient de frecvent atât "în vivo" cât și "în vitro"). Prin ce anume o asemenea oxidrilare ar fi nepotrivită metabolismului pinului, pentru moment, este mai greu de spus. Poate că este vorba de fapt de amplificarea caracterului oxidativ al metabolismului vegetal odată cu amplificarea procesului evolutiv [3] circumstanță pe care de altfel am mai invocat-o și în alte împrejurări similare. Să mai reținem în sprijinul acestei presupuneri și faptul că și la specii mai evoluate, cum ar fi Citrus au loc procese metilante foarte intense astfel încât se ajunge la situația ca hidroxilarea componentei floroglucinice să fie totală și de asemenea totală devine și metilarea în condițiile în care componenta lignină aflată în gradul II de evoluție, este și ea total metilată. Cu toate acestea, asemenea avalanșe de procese metilative nu pornește decât după epuizarea avalanșei proceselor oxidrilante. Între cele două șiruri de procese nu intervine de fapt nici o concurență (astfel încât metilările să excludă oxidrilările) ceea ce dovedește faptul că o familie mai evoluată chiar dacă se caracterizează prin frecvența foarte mare a proceselor oxidrilante nu renunță la ele în favoarea celor metilante, preferând practicarea succesivă a ambelor, în concordanță și cu caracterul mai oxidativ al matabolismului său, dar și cu acest exces de disponibilitate pentru procesele metilante. În cazul Pinus disputa oxidrilare-metilare este tranșată în favoarea metilării, în cazul Citrus disputa este respinsă, acordându-se totuși prioritate oxidrilării (direcția metabolică generală) pentru a face posibilă practica intensivă a ambelor procese.

Bibliografie

1. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(București), **45**, nr.11, 1994, p.1024
2. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(București), **46**, nr. 2, 1995, p.179
3. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(București), **45**, nr.12, 1994, p.1112

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472.101.600.680, B.C. Română, Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.